

Aluminiumnitrid-Volumenkristallzüchtung mittels physikalischen Gasphasentransports

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. Nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing.
Carsten Hartmann

Geboren am 20. April 1978 in Jena

Gutachter: Prof. Dr. M. Bickermann

Gutachter: Prof. Dr. J. Reif

Gutachter: Prof. Dr. R. Fornari

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2013

Abstract

In der Promotionsarbeit wurde ein Züchtungsverfahren zur Herstellung strukturell hochqualitativer *AlN*-Volumenkristalle mittels PVT-Methode entwickelt. Wesentliche Grundvoraussetzungen dafür sind ein thermisch und chemisch stabiles Tiegelmateriale, ein *AlN*-Quellmaterial mit Sauerstoffverunreinigungen $< 300 \text{ ppm}$ und *AlN*-Keime mit hoher kristalliner Perfektion.

Unter den getesteten potenziellen Tiegelmateriale (*BN*, *TaC*, *TaN*, *NbC*, *NbN*, *TaB₂*, *W*) zeigten sich *TaC* und mit Abstrichen *W* unter *AlN*-Züchtungsbedingungen ausreichend stabil und wurden für die Wachstumsversuche verwendet. Zur effektiven Reduzierung der Sauerstoffverunreinigungen im *AlN*-Quellmaterial wurde ein karbothermischer Reduktionsprozess entwickelt, welcher eine Restsauerstoffkonzentration im Quellmaterial von $< 300 \text{ ppm}$ gewährleistet.

AlN-Keime für die Homoepitaxie von *AlN*-Volumenkristallen wurden durch heteroepitaktisches Wachstum auf *SiC*-Substraten und über spontane Nukleation freistehender *AlN*-Kristalle hergestellt. Beim heteroepitaktischen Wachstum auf *SiC* zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der Substratpolarität. Wachstum auf *C*-polarem *SiC* ist mit geringeren Ätzgrubendichten von $5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ gegenüber *Si*-polarem Wachstum mit Ätzgrubendichten von $5 \cdot 10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ gekennzeichnet. Für beide Substratpolaritäten wurden Modelle des Anwachsstadiums entwickelt. *AlN*-Kristalle mit bis zu 35 mm im Durchmesser wurden gezüchtet. Die hohe Rissneigung aufgrund von Abkühlspannungen und *Si*-Konzentrationen von mehreren Prozent im gewachsenen *AlN*-Kristall vermindern aber die Kristallqualität erheblich.

Eine sehr hohe kristalline Perfektion kann hingegen durch spontane Nukleation freistehender *AlN*-Kristalle auf einer Zwischenebene in der Tiegelmittle gewährleistet werden. Bei Nukleationstemperaturen von 2200 °C wurden isometrische Kristalle mit $12 \cdot 12 \cdot 14 \text{ mm}^3$ gezüchtet. Die Kristalle weisen eine zonare Struktur auf, welche durch einen in $[000\bar{1}]$ -Richtung gewachsenen Kernbereich mit Versetzungsdichten $< 10^2 \text{ cm}^{-2}$ und einem senkrecht um den Kernbereich gewachsenen Randbereich mit Versetzungsdichten von $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ gekennzeichnet ist.

Strukturell hochqualitative $(000\bar{1})$ -Keime wurden aus spontan nukleierten isometrisch gewachsenen *AlN*-Kristallen präpariert und für die homoepitaktische Volumenkristallzüchtung verwendet. Unter Zuhilfenahme numerischer Temperaturfeldsimulationen wurde ein angepasster Keimhalter entwickelt, welcher ein leicht konvexes Temperaturfeld am Keim gewährleistet und Parasitärwachstum unterdrückt. Somit konnten *AlN*-Volumenkristalle homoepitaktisch gezüchtet werden, welche eine Durchmesserergrößerung unter Beibehaltung der hohen strukturellen Qualität der Keimkristalle zeigen. Dieses Verfahren bietet die Grundlage, durch die Züchtung mehrerer Kristallgenerationen eine Durchmesserergrößerung auf industriell relevante Größen von 1 – 2" zu erreichen.

Abstract

Within the frame of the dissertation a growth process based on the PVT method was developed in order to ensure the fabrication of bulk *AlN* crystals with high structural quality. Essential prerequisites are a thermal and chemical stable crucible material, an *AlN* source material with oxygen concentrations $< 300 \text{ ppm}$ and *AlN* seeds with high crystalline perfection.

Among the tested potential crucible materials (*BN*, *TaC*, *TaN*, *NbC*, *NbN*, *TaB₂*, *W*), only *TaC* and to a lesser extend *W* are stable under *AlN* growth conditions and were used in the further growth experiments.

A carbothermic reduction process was developed in order to decrease the oxygen impurity content in the *AlN* source material effectively. The residual oxygen concentrations were $< 300 \text{ ppm}$.

AlN seed crystals for the use in homoepitaxial bulk growth runs were produced by heteroepitaxial growth on *SiC* substrates and by spontaneously nucleated freestanding *AlN* crystals. The structural quality of the heteroepitaxially grown *AlN* templates strongly depends on the *SiC* polarity. The growth of *C* polar and *Si* polar *SiC* results in etch pit densities in the grown *AlN* in the range of $5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ and $5 \cdot 10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$, respectively. For both substrate polarities models of the initial growth stages were developed. *AlN* crystals with up to 35 mm in diameter were grown, but the tendency to cracking and the high *Si* concentrations (several percent) reduce the crystal quality.

However, a very high structural perfection can be obtained by spontaneously nucleated and freestanding grown *AlN* crystals. At nucleation temperatures of 2200 °C isometric crystals with up to $12 \cdot 12 \cdot 14 \text{ mm}^3$ could be grown. The crystals exhibit a zonal structure which is characterized by a core area and an edge region. The core area is grown in the $[000\bar{1}]$ direction and reveals dislocation densities $< 10^2 \text{ cm}^{-2}$. The edge region is grown perpendicular to the core area. The dislocation densities are here between 10^2 and 10^4 cm^{-2} .

$(000\bar{1})$ seeds with high structural perfection were prepared from spontaneously nucleated isometric *AlN* crystals and used for homoepitaxial growth experiments. With support of numerical simulations of the thermal field an adapted seed holder was developed which ensure a slightly convex-shaped thermal field at the seed and suppress the parasitic growth around the grown single crystal. Thus, bulk *AlN* crystals could be homoepitaxially grown with smooth expansion of the crystal diameter while maintaining the high structural quality of the seed crystals. This procedure provides the basis to achieve industrial relevant sizes of 1 – 2" in future by subsequent homoepitaxial growth runs.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Überblick	1
1.2	Strukturelle Eigenschaften von AlN.....	2
1.3	Physikalische Eigenschaften, Anwendungen und Limitierungen von AlN	5
1.4	Historischer Rückblick zur AlN-Kristallzüchtung.....	8
1.5	Zielstellung und Gliederung der Arbeit	12
2	Setup und Methoden	14
2.1	Reaktordesign.....	14
2.2	Physical Vapour Transport von AlN - Prozessgrundlagen	15
2.3	Charakterisierungsmethoden	18
2.4	Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen	25
3	Tiegelmaterialien für die AlN-Züchtung.....	26
3.1	Anforderungen	26
3.2	Literaturübersicht.....	27
3.3	Materialeigenschaften und Tiegelherstellung	29
3.4	Eignungstests.....	50
3.5	Resümee	56
4	AlN-Quellmaterialvorbehandlungen	58
4.1	Überblick	58
4.2	Sintern	62
4.3	Reduktion mit Ammoniak	63
4.4	Karbothermische Reduktion.....	67
5	Numerische Simulation des AlN-Wachstums	73
5.1	Literaturübersicht der AlN-Wachstumsmodellierung.....	73
5.2	Numerische Simulation des AlN-Wachstums mit VirtualReactor	75
5.3	Resümee	81
6	Züchtung und Charakterisierung von AlN-Kristallen.....	83
6.1	Kristallwachstumsstrategien	83
6.2	Heteroepitaxie auf SiC-Substraten	87
6.3	Züchtung freistehender AlN-Kristalle durch spontane Nukleation	108
6.4	Homoepitaxie auf AlN-Eigensubstrat	128
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	135

1 Einleitung

1.1 Überblick

Einkristallines Aluminiumnitrid besitzt durch seine herausragenden Materialeigenschaften eine Fülle von potenziellen Einsatzgebieten. Sowohl im Bereich der optoelektronischen Bauelemente im UV-B- und UV-C-Spektrum als auch bei der Verstärkung von Mikrowellensignalen (in der Kommunikationstechnik) können *AlN*-basierte Halbleiterlösungen mittelfristig derzeit kommerziell erhältliche Technologien, wie z. B. Gasentladungslampen, Vakuumröhren und Magnetrons, ersetzen. Entscheidende Vorteile der Verwendung von Halbleiter-Bauelementen sind

- (i) eine kompakte Bauweise mit wenig Kühlaufwand,
- (ii) eine gute Integrierbarkeit in andere Halbleiterbauelemente,
- (iii) geringe Servicekosten,
- (iv) niedrige Versorgungsspannungen, welche Batterie- oder Solarzellenbetrieb ermöglichen.

Solche Bauelemente können z. B. in Flugzeugen, in Automobilen, im Outdoor-Bereich oder im Einsatz in Entwicklungsländern, wo ein mobiler Betrieb ohne Stromversorgungsinfrastruktur gefordert ist, Verwendung finden. Speziell die UV-Lichtemitter bieten darüber hinaus ein sehr breites Spektrum an potenziellen Anwendungsmöglichkeiten, welche die Wasserreinigung, die Desinfektion von medizinischen Geräten, die UV-Härtung, die Dokumenten-Authentifikation, die Fototherapie, die medizinische Diagnostik und die Detektion biologischer Kampfstoffe beinhaltet. Eine Schlüsselrolle für die Anwendungsvielfalt nimmt die lückenlose Mischbarkeit der Gruppe-III-Nitride (*AlN*, *GaN*, *InN*) ein, so dass Bauelemente mit optimal an die Erfordernisse angepassten Emissionswellenlängen vorstellbar sind.

Elektrisch oder optisch aktive Schichten guter struktureller Qualität aus *AlN* oder $Al_xGa_{1-x}N$ mit $x > 0,5$ können nur auf *AlN*-Substraten prozessiert werden [1]. Für diese Schichten bieten *AlN*-Substrate geringe Gitterfehlpasungen, welche pseudomorphes Wachstum ermöglichen und die Bildung von strukturellen Defekten wie Versetzungen minimieren [2]. Vorteilhaft wirkt sich hierbei die kompressive Verspannung der Schichten aus, welche ihre Ursache in der geringsten Gitterkonstante von *AlN* im *AlN-GaN-InN*-System hat (Abb. 1).

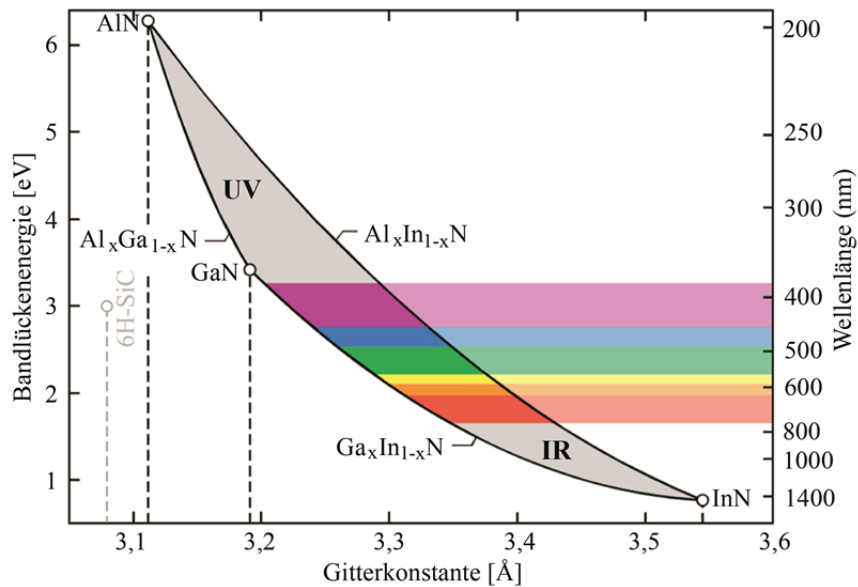


Abb. 1: Bandlückenenergie über der Gitterkonstante der III-Nitride bei Raumtemperatur [3]

Bisher genutzte preiswerte Fremdsubstrate wie Saphir und *SiC* zeigen größere Gitterfehlpasungen und schlechtere chemische Beständigkeit. Daraus resultieren trotz aufwendiger ELO-Verfahren (ELO-epitaxial lateral overgrowth) Versetzungsdichten von $\geq 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [4]. Da effiziente Bauelemente Versetzungsdichten $< 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in der *Al(Ga)N*-Schicht benötigen [5], ist man auf *AlN*-Substrate angewiesen. Neben der Vermeidung von Versetzungsneubildungen in der aktiven Schicht muss auch die Versetzungsdichte im verwendeten Substrat $< 10^6 \text{ cm}^{-2}$ sein [6, 7]. Voraussetzung hierfür ist die Verfügbarkeit von *AlN*-Volumenkristallen hoher struktureller Qualität, aus denen *AlN*-Substrate präpariert werden können.

In den folgenden Abschnitten werden die strukturellen und physikalischen Eigenschaften von *AlN* und die daraus resultierenden Anwendungen (Kapitel 1.2 und 1.3) vorgestellt. Der anschließende historische Rückblick fasst die bisherigen Züchtungsaktivitäten von *AlN* zusammen (Kapitel 1.4). Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Entwicklungsschritten der Volumenkristallzüchtung mittels Physical Vapour Transport (PVT). Das Einleitungskapitel wird abgeschlossen durch eine Beschreibung der Promotionszielstellung und -gliederung (Kapitel 1.5).

1.2 Strukturelle Eigenschaften von AlN

Aluminiumnitrid kann in drei verschiedenen Modifikationen auftreten. Diese sind die im Gleichgewicht stabile Wurtzitstruktur, die metastabile Zinkblendenstruktur und die Kochsalzstruktur als Hochdruckmodifikation [8]. In dieser Arbeit wird nur auf die relevante hexagonale Wurtzitstruktur (Raumgruppe $P6_3mc$) näher eingegangen. Jede Einheitszelle besteht aus zwei sich durch-

dringenden hexagonal dicht gepackten Untergittern, die aus jeweils einer Atomsorte (*Al* oder *N*) mit tetraedrischer Koordination aufgebaut sind. Zwischen den *Al*- und *N*-Atomen bestehen Bindungen, die sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter haben. Der ionische Anteil liegt bei 45% [9, 10], was eine vergleichsweise hohe Bindungsenergie mit $2,88 \text{ eV/Bindung}$ zur Folge hat [11]. Entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Richtung existiert ein *2H*-Polytyp (nach Ramsdell Notation) mit einer Stapelabfolge von *ABABAB*-Doppelschichten (Abb. 2).

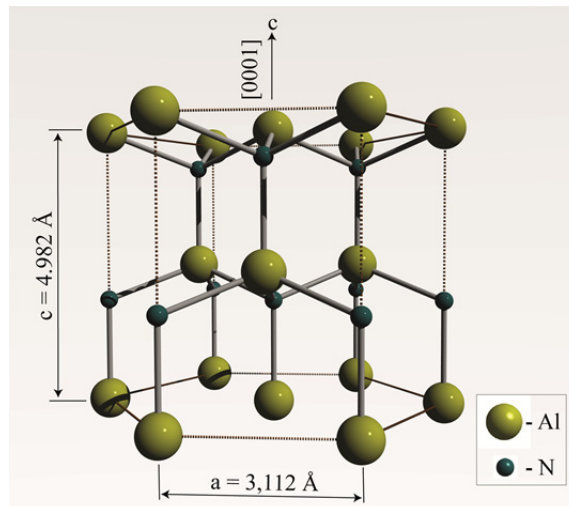
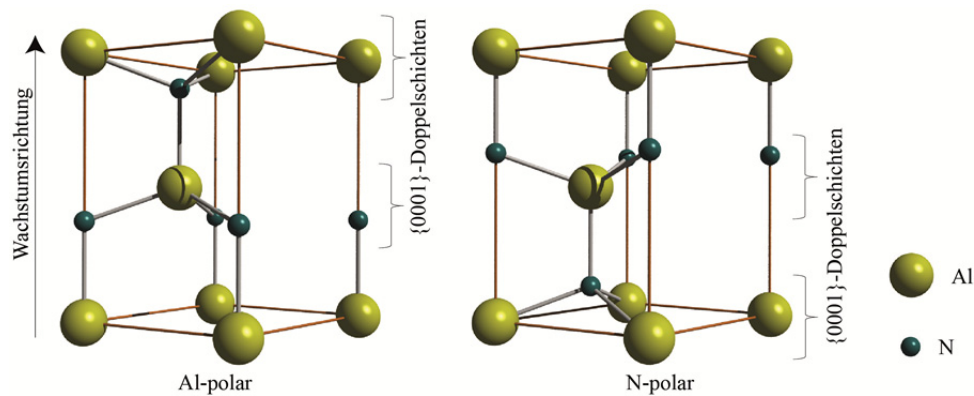


Abb. 2: Schematische Darstellung der hexagonalen Wurtzit Einheitszelle von *AlN*;

Die nicht-zentrosymmetrische Wurtzitstruktur zeigt *Al*- und *N*-polare $\langle 0001 \rangle$ -Orientierungen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Polaritätsrichtung kann durch die relative Lage der *Al*- und *N*-Atome in der $\{0001\}$ -Doppelschicht definiert werden (siehe Abb. 3). Im Falle der *Al*-polaren Richtung besetzen *Al*-Atome die oberste Lage der Doppelschicht, in *N*-polarer Richtung sind es *N*-Atome [12]. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Lage der *Al*- und *N*-Atome in der Bindung entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Richtung: in der *Al*-polaren Richtung liegen die *Al*-Atome unten, in der *N*-polarer Richtung belegen die *N*-Atome die untere Bindungsposition.

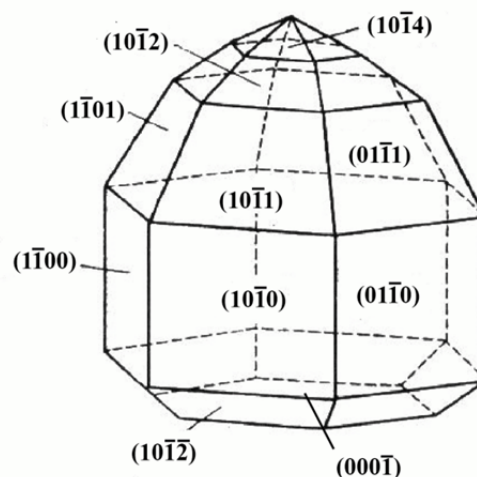
Abb. 3: Polaritätsabhängige Schemata der AlN -Einheitszellen

Per Konvention zeigt die $[0001]$ -Richtung von der N -polaren Fläche zur Al -polaren Fläche, die $[000\bar{1}]$ -Richtung von der Al -polaren Fläche zur N -polaren Fläche. Unabhängig von der Polarität kann sich eine andere Oberflächenterminierung einstellen. Die Terminierung sagt aus, ob in der betrachteten Oberfläche die letzte Atomlage ausschließlich aus Al -Atomen oder aber ausschließlich aus N -Atomen besteht.

Durch den unterschiedlichen Angriff der beiden polaren Oberflächen durch nasschemische Ätzmittel (meist $NaOH/KOH$) kann die Polarität praktisch ermittelt werden [13-15]. Die Al -polare Oberfläche erweist sich als weitaus widerstandsfähiger gegen die Ätze als die N -polare Oberfläche, bei der sich hexagonale Hügel mit $\{1\bar{1}01\}$ -Flächen während des Ätzens ausbilden [15].

Das Auftreten von spontaner Polarisierung [16] sowie die hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_0 = 8,5$ [17]) sind eine direkte Folge der polaren Wurtzitstruktur.

Abb. 4 zeigt den natürlichen Habitus von AlN in der Wurtzitstruktur.

Abb. 4: natürlicher Habitus von AlN in der Wurtzitstruktur mit indizierten Kristallflächen [18]

1.3 Physikalische Eigenschaften, Anwendungen und Limitierungen von AlN

Die Schmelztemperatur von AlN wird mit 2750 °C bei 100 – 500 Atm Stickstoff angegeben [17]. Bei niedrigeren Drücken setzt eine vorzeitige Zersetzung in $Al(g)$ und $N_2(g)$ ein. AlN zeichnet sich durch eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (250 – 340 W/mK) [19-22], eine hervorragende Temperaturbeständigkeit an Luft bis mindestens 1100 °C, eine große Härte (Knoop Härte von ≈ 12 GPa auf der Basalfläche [23]) und eine gute chemische Inertheit (Angriff nur durch starke Laugen und basische Schmelzen [15]) aus. Diese Eigenschaften bilden die Voraussetzungen für stabile Anwendungen unter hohen thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen.

Die Ursache der stark schwankenden Angaben für die Wärmeleitfähigkeit liegt in der unterschiedlichen Reinheit der untersuchten AlN-Proben. Die maßgebliche Verunreinigung ist hierbei Sauerstoff, welcher sich auf Stickstoffplätzen einbaut [19] und zur Ladungskompensation Leerstellen im Verhältnis $\frac{[O_N^-]}{[V_{Al}^{3+}]} = 3$ generiert. Die Defekte tragen zur Phononenstreuung und damit zur Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bei.

Eine weitere wesentliche Materialeigenschaft von AlN ist die sehr große direkte Bandlücke von 6,015 eV (bei Raumtemperatur) [24], welche das obere Ende des Bandlückenspektrums der Gruppe-III-Nitride (AlN, GaN, InN) darstellt. InN besitzt mit 0,7 eV die niedrigste Bandlücke des Systems. Aufgrund der lückenlosen Mischbarkeit der Gruppe-III-Nitride sind optoelektronische Bauelemente mit einstellbaren Emissionswellenlängen zwischen $\approx 210 - 1770$ nm möglich. Das Wellenlängenspektrum zwischen 210 – 320 nm (UV-B/C) wird hierbei von Bauelementen mit $Al_xGa_{1-x}N$ -Schichten ($x > 0,5$) abgedeckt, für welche AlN das optimale Substratmaterial darstellt. Erste Leuchtdioden (LEDs) [25, 26], Laserdioden (LDs) [27, 28] und Sensoren [29] wurden unlängst auf AlN-Substraten demonstriert. Hierbei führen die geringen Versetzungsdichten in der $Al_xGa_{1-x}N$ -Schicht zu weniger nicht-strahlenden Rekombinationszentren, einer erhöhten Lebensdauer und einer erhöhten Emissionseffizienz des licht-emittierenden Bauelements im Vergleich zu $Al_xGa_{1-x}N$ -Schichten auf Fremdsubstraten mit höheren Versetzungsdichten [30].

Neben einer guten strukturellen Qualität des AlN-Substrats ist eine effiziente Lichtauskopplung für effektive Leucht- und Laserdioden bedeutsam. Defekte, wie C_N^- [31] oder V_{Al} , $V_{Al}-O$ -Komplexe und $V_{Al}-Si$ -Komplexe, welche bei der Kompensation von hohen O- oder Si-Dotierungen entstehen können [32-37], zeigen Defektbanden im UV-Bereich und beeinträchtigen damit die Transparenz und die Lichtauskopplung. Auch die meist vorherrschende Gelb- oder Bernsteinfärbung der AlN-Kristalle wird V_{Al}^- und $V_{Al}-O$ -Komplexen zugeordnet [38]. Verantwortlich hierfür ist eine bei

$\approx 2,8 \text{ eV}$ auftretende Absorptionsbande, deren Intensität stark von den genauen im AlN -Kristall vorliegenden Defektverteilungen abhängt.

Aus theoretischen und experimentellen Studien der $Al(Ga)N$ -Bandstruktur geht hervor, dass die elektrische Feldkomponente des zu emittierenden Lichts E senkrecht zu der c -Achse ($E \perp c$) im $Al_xGa_{1-x}N$ -System mit größeren x -Werten immer stärker abnimmt. Das Licht wird mit zunehmenden x -Werten Richtung $E \parallel c$ polarisiert [39-41], was eine effektive flächige Lichtauskopplung in c -orientierten Bauelementen verhindert. Verschiedene Ansätze, wie das Wachstum der Bauelemente in a - oder m -Richtung [41, 42] oder die Entwicklung von Nanostrukturen, μ -LEDs und photonischen Kristallen [43-45] zur Erhöhung der Lichtauskopplung, wurden diskutiert und experimentell verifiziert.

Undotiertes AlN ist aufgrund der großen Bandlücke sehr hochohmig ($10^7 - 10^{13} \Omega\text{cm}$) [46]. N -leitfähige AlN -Schichten können durch Siliziumdotierung mit bis zu $1 \Omega\text{cm}$ und Elektronenbeweglichkeiten von $426 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ hergestellt werden [35, 47, 48]. P -Leitfähigkeit durch Magnesiumdotierung konnte bisher nur bei hohen Temperaturen in AlN nachgewiesen werden. Ursache hierfür ist die hohe Aktivierungsenergie von Mg in AlN und die geringe Bildungsenergie von Akzeptor-kompensierenden Zentren wie Stickstoffvakanz [48-50]. Der Widerstand in Mg -dotierten $Al_xGa_{1-x}N$ -Schichten nimmt mit steigendem x stark zu (von $1 \Omega\text{cm}$ in GaN bis $10^7 \Omega\text{cm}$ in AlN bei 300 K) [50, 51].

Aus den oben beschriebenen Tatbeständen kann zusammengefasst werden, dass die derzeit limitierenden Faktoren für die Herstellung von hocheffizienten $Al(Ga)N$ -Lichtemittern die geringe Verfügbarkeit im UV-Bereich transparenter AlN -Substrate mit hoher struktureller Perfektion (Versetzungsdichten $< 10^6 \text{ cm}^{-2}$), die ungünstige optische Polarisationsrichtung ($E \parallel c$) sowie die geringe p -Leitfähigkeit sind.

Eine weiteres potenzielles Anwendungsfeld für $AlGaN/AlN$ ist der HEMT (high electron mobility transistor, auch HFET genannt), welcher das wichtigste Bauelement in der Nitridhalbleiterbasierten Mikrowellentechnik ist. Er basiert auf der Bildung eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) mit sehr hoher Ladungsträgerdichte und -mobilität [52], welches sich an der Grenzfläche pseudomorph verspannter $AlGaN$ -Schichten ausbildet. Für Al -reiche Verbindungen, wie sie auf AlN -Substraten mit geringen Versetzungsdichten abgeschieden werden können, sind die piezoelektrischen Felder und damit die Konzentrationen der Elektronen im 2DEG um bis zu 500 % höher als in HEMTs mit geringem Al -Gehalt auf GaN -Substraten. Daraus ergeben sich

wesentlich bessere Bauelementeigenschaften, wie höhere Stromdichten, verringerte Leckströme, höhere Feldstärken und erhöhten Grenzfrequenzen [53].

Zudem bieten *AlN*-Substrate aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften breite Anwendungsmöglichkeiten. Sie können einerseits in Baugruppen im Bereich der Gigahertz-Bandpassfilter als akustische Oberflächen- und Volumenwellenbauelemente [54-56] Einsatz finden. Andererseits sind piezoelektrische Sensoren auf *AlN*-Basis mit sehr hohen maximalen Einsatztemperaturen ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) und hoher Temperaturwechselbeständigkeit im Bereich des „Green Engineering“, z. B. zur Kraftstoffreduzierung in Gasturbinen und Flugzeugtriebwerken, in der Konzeptions- und Entwicklungsphase.

Wichtige strukturelle, elastische, optische, elektrische und thermische Eigenschaften von *AlN* in der Wutzitstruktur sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Eigenschaften von Wurtzit-AlN (Raumtemperaturwerte, wenn nicht anders angegeben)

Eigenschaft	Wert	Ref.
Gitterkonstante	$a = 3,112 \text{ \AA}, c = 4,982 \text{ \AA}$	[17]
Dichte	$3,23 \text{ g/cm}^3$	[57]
Schmelzpunkt	$2750 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $100 - 500 \text{ Atm}$ Stickstoff	[17]
thermische Leitfähigkeit	$250 - 340 \text{ W/mK}$	[19-22]
thermischer Ausdehnungskoeff.	in a-Richtung: $2,9 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in c-Richtung: $3,4 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[58]
Wärmekapazität	$29,83 \text{ J/mol} * \text{K}$	[58]
Brechungsindex	$2,1 - 2,2$	[59]
Elastizitätsmodul	308 GPa 329 GPa	[60] [61]
Bulk-Modul	210 GPa	[62]
Bandlücke	$6,015 \text{ eV}$ (direkt)	[24]
Durchbruchspannung (theoretisch)	15 MV/cm	[63]
dielektrische Konstante	$8,5$ (statisch)	[17]
spezifischer el. Widerstand	$10^7 - 10^{13} \Omega\text{cm}$ (undotiert)	[46]

1.4 Historischer Rückblick zur AlN-Kristallzüchtung

AlN-Volumenkristallzüchtung

Aluminiumnitrid existiert nicht in der Natur und muss synthetisch hergestellt werden. Erstmals gelang das 1862 durch die direkte Reaktion von geschmolzenem Al und gasförmigen N_2 [64]. Das entstandene AlN war durch den Passivierungseffekt der entstehenden AlN-Hülle sehr Al-reich. Erste Züchtungsexperimente von AlN-Einkristallen wurden 1915 von Fichter und Oesterheld publiziert [65]. Sie benutzten Al-reiches Quellpulver in Stickstoffatmosphäre und rekondensierten kristallines AlN mit metallischen Al-Verunreinigungen.

Stöchiometrisches AlN-Pulver wurde 1964 durch die Reaktion von AlF_3 mit NH_3 bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert [66]. In den 1960er Jahren wurden vermehrt AlN-Züchtungsexperimente durchgeführt, welche den Physikalischen Gasphasentransport (Physical Vapour Transport, PVT) von AlN-Pulvern oder die Verdampfung von Al-Metall in Stickstoffatmosphäre untersuchten [67-76]. Als AlN-Kristallhabitus wurden Nadeln, Plättchen oder Whisker erhalten. Die Kristallfärbung war

bläulich [66, 67, 76], gelb [69], braun [76] oder farblos [76]. Erste isometrische hochqualitative AlN -Volumenkristalle wurden von Slack und McNelly 1976/1977 gezüchtet [20, 77].

In den 1980er und frühen 1990er Jahren wurde wenig an einkristallinem AlN geforscht. Polykristalline AlN -Keramik fand dafür zunehmend als Substratmaterial mit hoher thermischer Leitfähigkeit Verwendung [78].

Mit Aufkommen des Interesses an breitlückigen Halbleitern in den 1990er Jahren wurden AlN -Volumenkristalle als Substratmaterial für nitridische opto-elektronische und Hochfrequenz-/Hochleistungs-Bauelemente interessant [79]. Neben dem Physical Vapour Transport wurden auch andere Züchtungsmethoden, wie Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE) [80-82], Lösungs- bzw. Flux-Züchtung [83-86] und Ammonothermalzüchtung [87, 88] für das AlN -Volumenkristallwachstum getestet und optimiert. Aufgrund seines hohen Dissoziationsdrucks besitzt AlN keine Schmelzphase unterhalb von 100 bar [89] und zersetzt sich bei Atmosphärendruck ab Temperaturen von 2450 °C [77], so dass konventionelle gut beherrschbare Schmelzzüchtungsverfahren, wie das Czochralski- oder Bridgmanverfahren, daher nicht angewendet werden können. Im Gegensatz dazu bietet die PVT-Methode die Möglichkeit, AlN -Volumenkristalle ohne kostenintensive Hochdruckapparaturen über die Gasphase herzustellen. Nachdem große Fortschritte bei der SiC -Volumenkristallzüchtung mittels PVT erzielt wurden [90-92], setzte sich die Methode durch Anpassung der Wachstumsparameter, der Materialkomponenten und des Setupdesigns an die thermodynamischen Randbedingungen der AlN -Sublimation/Rekondensation auch bei der AlN -Volumenkristallzüchtung durch [93]. Hinsichtlich der erzielten Kristallqualität und -größe ist die PVT- AlN -Volumenkristallzüchtung allen anderen Methoden bis heute weit überlegen.

Aktuell beschäftigen sich rund zehn Unternehmen und Universitäten mit der Züchtung von AlN -Volumenkristallen mittels PVT. Das Quellmaterial ist hierbei immer AlN -Pulver oder polykristallines AlN . Maßgebliche Unterschiede liegen im verwendeten Tiegelmaterial (TaC , W , BN) und in der Art der Keimvorgabe. Hierbei existieren drei unterschiedliche Ansätze, um zu hoher struktureller AlN -Kristallqualität und zu relevanten AlN -Kristalldurchmessern zu gelangen:

- (i) das heteroepitaktische Wachstum auf SiC -Substraten zur Erzeugung von AlN -Templates und anschließender Homoepitaxie
- (ii) die spontane Keimauslese
- (iii) das Wachstum spontan nukleierter, freistehender AlN -Kristalle und anschließender Homoepitaxie mit stetiger Kristalldurchmesservergrößerung

Das heteroepitaktische Wachstum auf *SiC*-Substraten dient zur Erzeugung von *AlN*-Templates, welche in Folgegenerationen als homoepitaktische Keime eingesetzt werden können. Ein großer Vorteil dieser Methode ist das Vorhandensein von großen 4H- und 6H-*SiC*-Substraten ($\varnothing \geq 4''$), was schnelle Fortschritte bei der Verfügbarkeit von großen *AlN*-Keimen und damit auch von *AlN*-Kristallen verspricht. Das heteroepitaktische Anwachsen auf *SiC* wurde erstmalig von Balkas et al. [79] publiziert. Derzeit beschäftigen sich mit der Heteroepitaxie auf *SiC*-Substraten Crystal-N (Spin-off der Universität Erlangen) [94], Nitride Crystals [95], die Kansas State University [96], die Ludwig-Maximilians-Universität München [97], Sumitomo Electric [98], das National Institute of Advanced Industrial Science and Technology / Fujikura Ltd (Japan) [99, 100] und das Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics [101]. Nachteile der Methode sind hohe Konzentrationen (bis zu einigen Prozent) an *Si* im gewachsenen *AlN*-Kristall, welche durch partielles Auflösen des *SiC*-Substrats begründet sind [96, 102]. Weiterhin führen sowohl die Gitterfehlpassung und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen *SiC* und *AlN* als auch schon vorhandene Defekte im *SiC*-Substrat zu Kleinwinkelkorngrenzen und einer Domänenstruktur in den gewachsenen *AlN*-Kristallen [103]. Typischerweise liegt die Versetzungsdichte von heteroepitaktisch auf *SiC*-Substraten gewachsenen *AlN*-Kristallen bei $\geq 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [96] und sinkt auch nach mehreren nachfolgenden homoepitaktischen Wachstumsgenerationen nicht unter 10^5 cm^{-2} . Auch die Domänenstruktur kann über die Folgegenerationen nicht maßgeblich verringert werden. Vereinzelte Bemühungen *AlN-SiC*-Mischkristalle zu züchten, wurden aufgrund großer Inhomogenitäten und mangelnder Kristallqualität wieder eingestellt [102, 104-106].

Die spontane Keimauslese wird von Crystal IS [107, 108] betrieben und beruht maßgeblich auf den wegweisenden Arbeiten von Slack und McNelly [20, 77]. In einer geeigneten Tiegelgeometrie wird ohne Keimvorgabe ein isometrischer Boule gewachsen, in welchem ein Korn dominiert und mehr als 80% des Gesamtdurchmessers ausfüllt [6]. Das Aufwachsen auf planaren Tiegeldeckeln mit wiederholtem homoepitaktischem Ankeimen erwies sich in mehreren Züchtergruppen hinsichtlich der Kornaufweitung und der Kristallqualität nicht zielführend [109-111].

Die Züchtung freistehender *AlN*-Kristalle mit sehr hoher struktureller Perfektion wird/wurde maßgeblich an zwei Forschungseinrichtungen, der Universität Erlangen und der North Carolina State University / Hexatech Inc. durchgeführt. An der Universität Erlangen wurden der Kristallhabitus [112, 113], die Zonierung sowie die optischen und strukturellen Eigenschaften der freistehend gewachsenen *AlN*-Kristalle untersucht [14, 114]. An der North Carolina State University / Hexatech Inc. werden freistehend gewachsene $\langle 0001 \rangle$ -orientierte Plättchen mit Versetzungsdichten $\leq 10^2 \text{ cm}^{-2}$ als Keime für das homoepitaktische Wachstum verwendet [115]. In dieser

Forschungsgruppe wurden in den letzten Jahren maßgebliche Fortschritte bei der Kristalldurchmesservergrößerung bei gleichbleibend hoher struktureller Qualität erzielt [115-119]. Mit derzeitigen *AlN*-Kristalldurchmessern von $\approx 25\text{ mm}$ bei Versetzungsdichten $\leq 10^3\text{ cm}^{-2}$ ist Hexatech aktuell weltweit führend.

Derzeit werden *AlN*-Substrate von Hexatech Inc., Crystal-N GmbH und Nitride Crystals Inc. kommerziell angeboten. Neben den bislang aufgelisteten Forschungsgruppen, arbeiteten in den letzten zehn Jahren noch weitere Gruppen an der *AlN*-Züchtung mittels PVT [120-125].

Im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit wurde am Leibniz Institut für Kristallzüchtung vom Verfasser und der beteiligten Themengruppe *Aluminiumnitrid Volumenkristalle* alle drei oben beschriebenen Ansätze der *AlN*-Volumenkristallzüchtung mittels PVT untersucht: die spontane Keimauslese mit nachfolgender Kornvergrößerung durch homoepitaktisches Wachstum [111], das heteroepitaktische Wachstum auf *SiC* [126] und die spontane Nukleation freistehender *AlN*-Kristalle mit anschließender Homoepitaxie [127].

Züchtung von *AlN*-Schichten

AlN-Dünnschichten werden schon seit den frühen siebziger Jahren mittels Halidgasphasenepitaxie (HVPE), metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE), Plasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie (PAMBE), gepulster Laserabscheidung (PLD), Sputtern und Nitrierung von Saphir hergestellt [12, 128-130]. Die Anwendungsschwerpunkte verlagerten sich von polykristallinen high-k-Dielektrika in den 1970er Jahren [131], über hochtexturierte piezoelektrische Schichten [132] zu Zwischen- und Begrenzungsschichten in Gruppe III-Nitrid-Heteroepitaxiestrukturen auf Fremdsubstraten wie Saphir und *SiC* [1, 4, 133-135]. Mit der wachsenden Verfügbarkeit von *AlN*-Substraten konnten die Eigenschaften von Nitridstrukturen mit homoepitaktisch gewachsenen Zwischenschichten für Bauelemente der UV-B- / UV-C-Optoelektronik sowie der nitridischen Hochfrequenzleistungselektronik gegenüber den Schichten auf Fremdsubstraten stark verbessert werden [6, 7, 136].

Es gibt aktuelle Bemühungen, auf PVT-Substraten dicke HVPE-Schichten zu wachsen [137, 138]. Hierbei wird die hohe strukturelle Qualität der PVT-Substrate mit den geringen Verunreinigungskonzentrationen der HVPE-Schichten kombiniert. Erste Bauelemente, welche auf solchen HVPE-Substraten gezüchtet wurden, zeigen äußerst vielversprechende Eigenschaften [139]. Durch die geringen Verunreinigungskonzentrationen wird die Transparenz im UV-Bereich signifikant erhöht [31, 140].

Weitere Entwicklungsfortschritte sind mit wachsender Verfügbarkeit von AlN -Substraten mit hoher struktureller Qualität in näherer Zukunft zu erwarten.

1.5 Zielstellung und Gliederung der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Verfahrensentwicklung zur Züchtung von AlN -Volumenkristallen hoher Perfektion mittels der Physical Vapour Transport Methode (PVT). Wichtige Aufgabenbereiche lagen hierbei in der Erarbeitung der experimentellen Randbedingungen, der Entwicklung schlüssiger Wachstumsmodelle, der Optimierung der thermodynamischen Züchtungsbedingungen und der Charakterisierung der strukturellen und physikalischen Eigenschaften der gewachsenen AlN -Kristalle.

In **Kapitel 2 - Setup und Methoden** wird der verwendete Reaktor vorgestellt, die Grundlagen des PVT-Prozess erläutert sowie die genutzten Charakterisierungsmethoden und die thermodynamischen Berechnungen dargestellt.

Eine wesentliche Grundvoraussetzung für die AlN -Volumenkristallzüchtung ist ein unter Züchtungsbedingungen stabiler und inerter Tiegel. In **Kapitel 3 - Tiegelmaterialeigenschaften für die AlN -Züchtung** werden nach einer Skizzierung der geforderten Tiegelmaterialeigenschaften und einer kurzen Literaturübersicht potenzielle Tiegelmateriale vorgestellt. Es folgen spezifische Herstellungsprozessbeschreibungen der verschiedenen Tiegel und deren Eignungstest unter Züchtungsbedingungen mit einer abschließenden Wertung.

Die Bereitstellung von AlN -Quellmaterial mit möglichst geringen Verunreinigungskonzentrationen ist eine weitere Bedingung für die Züchtung hochqualitativer AlN -Volumenkristalle. Durch verschiedene thermische Verfahren, welche im **Kapitel 4 - AlN -Quellmaterialvorbehandlungen** diskutiert werden, wird versucht, die Verunreinigungen bestmöglich zu reduzieren. Das maßgebliche Augenmerk wird hierbei auf die Sauerstoffverunreinigungen gelegt.

Kapitel 5 - Numerische Simulation des AlN -Wachstums beschäftigt sich mit der Wachstumsmodellierung von AlN -Volumenkristallen. Die Modellierung des PVT-Prozesses besitzt eine enorme Bedeutung, da nur geringe experimentell zugängliche Daten zur Verfügung stehen, welche Rückschlüsse auf die realen Züchtungsbedingungen im Tiegel zulassen. Es werden eingangs dieses Kapitels die verschiedenen, in der Literatur erörterten, Wachstumsmodelle vorgestellt und das in dieser Arbeit verwendete numerische Modell erläutert. Anhand von Simulationen des Temperaturfeldes und des Massetransports werden generell gültige Phänomene bei der PVT-Züchtung von AlN (unabhängig von der Züchtungsvariante) dargelegt.

Nachdem die wichtigsten Voraussetzungen der *AlN*-Volumenkristallzüchtung (inertter Tiegel, geringe Quellmaterialverunreinigung) sowie ein stringentes Wachstumsmodell beschrieben wurden, widmet sich **Kapitel 6 - Züchtung und Charakterisierung von *AlN*-Kristallen** den verschiedenen möglichen *AlN*-Wachstumsstrategien mittels PVT und deren experimenteller Umsetzung. Dabei sind das *heteroepitaktische Wachstum auf SiC-Substraten* (Kapitel 6.2) und die *spontane Nukleation freistehender AlN-Kristalle* (Kapitel 6.3) mögliche Strategien zur Keimerzeugung für das *homoepitaktische Wachstum auf AlN-Eigenkeimen* (Kapitel 6.4). In den einzelnen Unterkapiteln werden die jeweiligen thermodynamischen Randbedingungen vorgestellt und die gezüchteten Kristalle hinsichtlich ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert.

2 Setup und Methoden

2.1 Reaktordesign

Die in den Kapiteln 3, 4, und 6 beschriebenen Experimente der Tiegelmaterialeherstellung, der *AlN*-Quellmaterialreinigung und der *AlN*-Einkristallzüchtung wurden in demselben induktiv beheizten Reaktor durchgeführt, welcher bei einer Frequenz von $10 \pm 1 \text{ kHz}$ und einer Maximalleistung von 30 kW betrieben werden kann.

Der Reaktor und die Peripherie (Gaspanels, Pumpentrakt) sind so ausgeführt, dass Leckraten $< 5 * 10^{-4} \text{ mbar} * \text{l/s}$ und ein Endvakuum von $< 2 * 10^{-5} \text{ mbar}$ gewährleistet werden. Eine PID-Druckregelung ermöglicht stabile Prozessdrücke zwischen $5 - 950 \text{ mbar}$. Als Prozessgase können Stickstoff (99,999 Vol.-% N_2) oder Argon (aus Flüssigtank) mit geregelten Gasflüssen von $10 - 5000 \text{ ml/min}$ eingesetzt werden.

In dem wassergekühlten doppelwandigen Rezipienten, dessen Innenrohr aus Quarzglas besteht, sind Aufbauten bis zu 20 cm im Durchmesser und 30 cm Länge einsetzbar. Während des Prozesses kann der Innenaufbau elektromotorisch über eine Maximalstrecke von 10 cm relativ zum Induktor verfahren werden. Der Suszeptor ($10 - 15 \text{ mm}$ dick) sowie die maßgeblichen Innenaufbauten bestehen aus Graphit (Ringsdorff CZ3P20, $8 - 14 \%$ offene Porosität). Als thermisches Isolationsmaterial kommt hochporöser Garfitfilz (Carbon-bonded carbon fiber composites - CBCF) der Firma Calcarb zum Einsatz.

Die Temperatur wird über Quotientenpyrometer (Firma Keller) axial am oberen und unteren Ende des Graphitsetups durch runde Bohrungen im CBCF-Filz gemessen. Es stehen sowohl eine Leistungsregelung als auch eine PID-Temperaturregelung nach dem oberen oder dem unteren Pyrometer zur Verfügung. Der Temperaturgradient im Tiegel kann über

- (i) die Größe der Pyrometerlöcher in den CBCF-Filzscheiben,
- (ii) die relative Lage des Setups zum Induktor und
- (iii) das Design von Tiegel und Graphitinnenaufbauten

beeinflusst werden. Es können Temperaturen von bis zu $T \approx 2500 \text{ °C}$ realisiert werden.

Alle Prozesse können manuell oder automatisiert über eine Rezeptursteuerung betrieben werden.

Abb. 5 zeigt die relevanten Teile des Reaktors als 3D-Schema am Beispiel eines Setups für das epitaktische *AlN*-Volumenkristallwachstum in einem *TaC*-Tiegel.

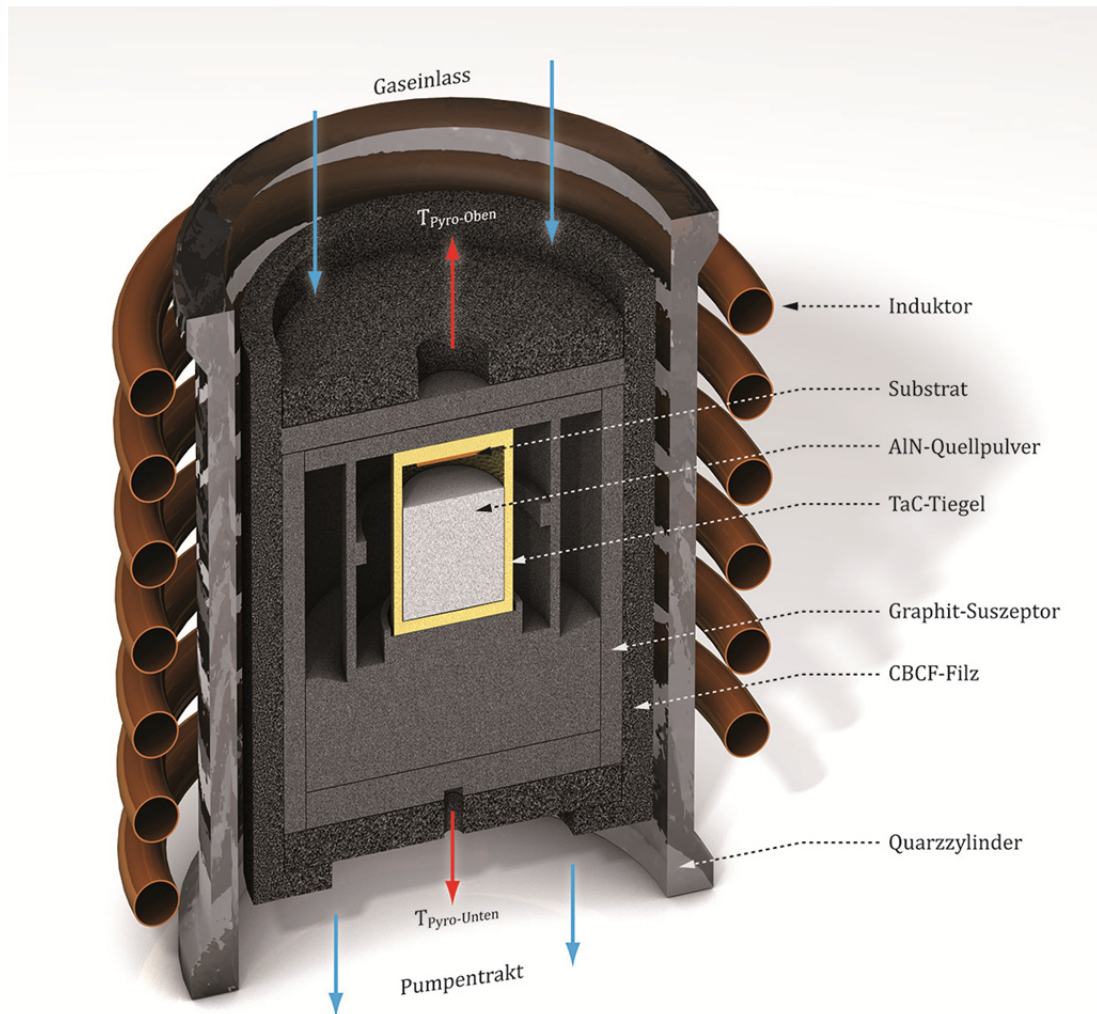
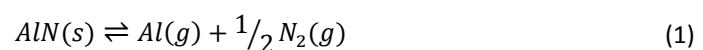


Abb. 5: 3D-Schema des induktiv beheizten Reaktors mit Graphitsetup und TaC -Tiegel zum epitaktischen PVTWachstum auf einem Substrat

2.2 Physical Vapour Transport von AlN - Prozessgrundlagen

Ausgangspunkt des PVT-Prozesses ist die Sublimation von festen AlN -Quellmaterial (pulverförmig oder polykristallin) unterhalb des Tripelpunktes in einem geschlossenem oder halboffenem Tiegel unter Stickstoffüberschuss bei Umgebungsdrücken von mehreren hundert Millibar. Die Gasphasenspezies werden (in einem meist vertikalen Aufbau) von dem Quellmaterialreservoir entlang eines Temperaturgradienten zu einer kälteren Zone transportiert, in der sie rekristallisieren. Bei Vernachlässigung von Verunreinigungen und Reaktionen mit dem Züchtungssetup kann der Sublimations-Rekondensationsprozess von AlN als



beschrieben werden [77].

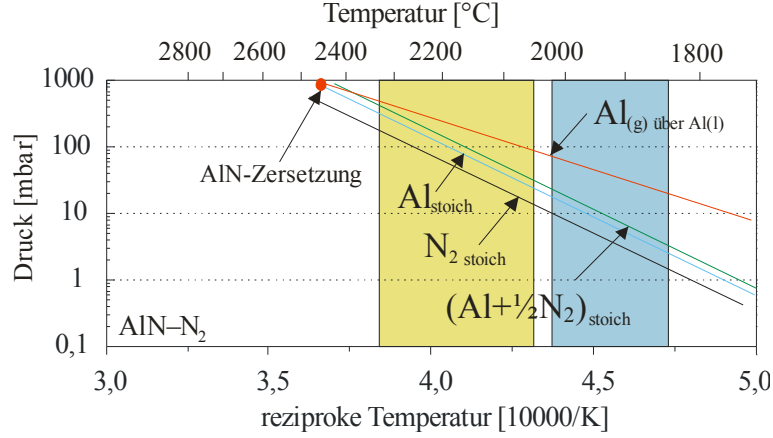
Die Triebkraft des AlN -Kristallwachstums ist die Abnahme der freien Enthalpie des Phasensystems bei der Kristallisation. Diese setzt ein, wenn an der Wachstumsphasengrenze die Gasphasenspezies gegenüber dem Kristall übersättigt sind, d.h. wenn höhere Dampfdrücke der Gasphasenspezies im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen.

Unabhängig vom Vorhandensein bzw. der Art des Substrates kann der PVT-Züchtungsprozess von AlN -Volumenkristallen in folgende Schritte unterteilt werden:

- (i) Sublimation des AlN -Quellmaterials
- (ii) Stofftransport über die Gasspezies
- (iii) Adsorption der Gasspezies an der Wachstumsoberfläche
- (iv) Oberflächendiffusion und Nukleation
- (v) (Desorption)

Es existieren mehrere experimentell ermittelte und berechnete Dampfdruckkurven der Gasspezies Al und N_2 über AlN [59, 77, 141, 142], welche sich geringfügig unterscheiden, aber gute Anhaltspunkte für das Sublimationsverhalten von AlN sind (Punkt (i)). Der Gasphasen-Stofftransport (Punkt (ii)) unter mehreren hundert Millibar Stickstoffüberschuss wird überwiegend als rein diffusiv angenommen [143]. Für die Adsorption der Gasspezies (Punkt (iii)) müssen speziell für N_2 aufgrund seiner starken Molekülbindungsenergie kinetische Einflüsse über die Einführung eines Kondensationskoeffizienten (Stickingkoeffizient) $\alpha \ll 1$ berücksichtigt werden. Um einkristallines AlN hoher struktureller Qualität züchten zu können, wird die Nukleationstemperatur so hoch gewählt, dass eine ausreichend große Oberflächenmobilität der Adatome gewährleistet ist (Punkt (iv)). Weiterhin darf der Materialtransport an die Wachstumsphasengrenze die maximale Rate für morphologisch stabiles Wachstum nicht überschreiten [144].

In Abb. 6 sind die Dampfdrücke von Al und N_2 über der Temperatur dargestellt. Der gelb eingefärbte Bereich markiert grob das Temperatur-Züchtungsfenster für die AlN -Quelle und die Nukleationszone, welches genügend Oberflächendiffusion gewährleistet und ausreichend Stofftransport für Wachstumsraten $> 100 \mu m/h$ ermöglicht. In diesem Bereich können AlN -Kristalle hoher struktureller Qualität über spontane Nukleation oder Homoepitaxie gezüchtet werden [107, 115]. Das heteroepitaktische Wachstum auf SiC -Substraten kann aufgrund der geringen Stabilität des SiC nur bei Substrattemperaturen von $T_{Substrat} < 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Wachstumsraten $< 50 \mu m/h$ durchgeführt werden [97, 126, 145-147]. Der blaue Bereich in Abb. 6 zeigt hierfür das Züchtungsfenster für die AlN -Quelle und das SiC -Substrat.

Abb. 6: Dampfdrücke von Al und N₂ über der Temperatur [93]

Es ist derzeit noch umstritten, ob Aluminium- oder Stickstoff die wachstumsbestimmende Minoritätskomponente beim PVT-Wachstum von *AlN* ist. Ein Überblick über die bisherigen Modelle wird in Kapitel 5.1 gegeben.

Alle mittels PVT gewachsenen *AlN*-Kristalle mit hoher struktureller Perfektion zeigen unabhängig von der Wachstumsrichtung (*Al*-polar [148], *N*-polar [119], non-polar [117]) und der Züchtungsvariante (homoepitaktisch [115], heteroepitaktisch [97], spontane Nukleation [112]) eine starke Neigung zum Facettieren. Die Wachstumstemperatur liegt somit immer unterhalb der thermodynamischen „roughening“-Temperatur T_R , welche nach dem Kriterium von Fischer und Week [149] als

$$k * T_R = 2/\pi \sigma^* d_{hkl}^2 \quad (2)$$

definiert ist. k ist die Boltzmannkonstante, d_{hkl} der Netzebenenabstand parallel zur Wachstumsgrenzfläche und $\sigma^*(T_r)$ die Oberflächensteifheit, die über

$$\sigma^* = \sigma + \frac{d^2 \sigma}{d\theta^2} \quad (3)$$

berechnet werden kann. σ ist hierbei die Oberflächenenergie und θ der Winkel gegenüber der betrachteten Netzebene.

Wachstumsbedingungen für ein atomar raues Wachstum mit hohen Wachstumsraten (aufgrund einer großen Anzahl an Kinkplätzen an der Wachstumsoberfläche) und gleichzeitig hoher kristalliner Perfektion wurden noch nicht publiziert und erscheinen mittels PVT schwieriger oder überhaupt nicht realisierbar zu sein.

In den einzelnen Züchtergruppen werden mehrheitlich Wachstumsbedingungen für Stufenfluss bzw. Spiralwachstum angestrebt und erzielt [98, 115, 147, 150].

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Röntgenographische Methoden

Zur Beurteilung der kristallinen Qualität der gezüchteten *AlN*-Kristalle sind röntgenographische Methoden bestens geeignet. Bei der Röntgenbeugung (auch Röntgendiffraktometrie) werden Strahlquellen mit Wellenlängen in der Größenordnung der Netzebenenabstände kristalliner Materialien eingesetzt ($\lambda = 10^{-1} - 10^1 \text{ \AA}$). Es ist somit die Voraussetzung für die Beugung der Röntgenstrahlung durch Wechselwirkung mit den Gitterbausteinen erfüllt. Über die sogenannte Bragg'sche Beugung an den Netzebenenscharen ist die anisotrope Ordnung des Kristalls beobachtbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rockingkurven (ω -Scans) und Lang Topogramme aufgenommen.

2.3.1.1 Rockingkurven

Für die strukturelle Charakterisierung der *AlN*-Kristallqualität wurden Rockingkurven mit einem hochauflösenden 4-Kreis-Diffraktometer (XRD-HR-M GE Inspection & Sensing Technology) aufgenommen. Abb. 7 zeigt den schematischen Aufbau. φ und χ sind die sogenannten Euler-Winkel, welche eine beliebige räumliche Orientierung des Kristalls erlauben. Die Ausrichtung auf eine spezifische Netzebenenschar wird hierdurch ermöglicht. Mit ω wird über die Drehung der Euler-Wiege der Winkel des Kristalls gegen den Primärstrahl eingestellt. Mittels 2θ -Kreis, welcher parallel zum ω -Kreis liegt, kann der Detektor gegen den Primärstrahl gedreht werden. Durch die 2θ -Achse und die ω -Achse wird eine Detektionsebene aufgespannt.

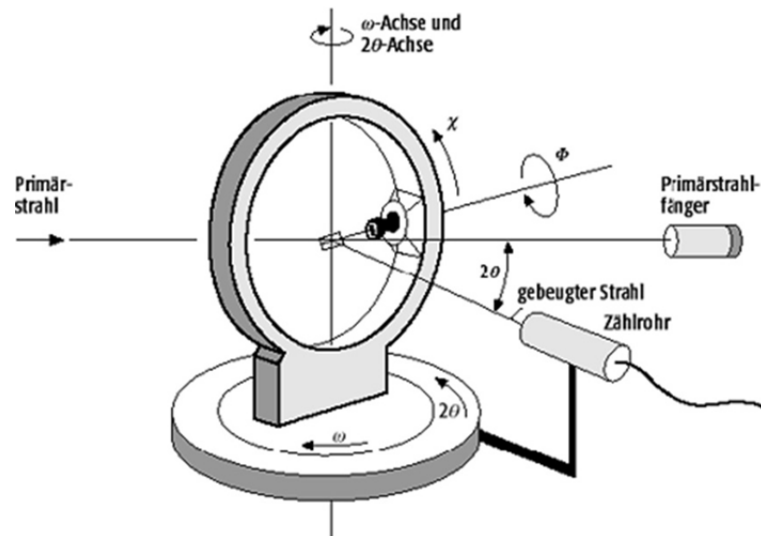


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines 4-Kreis-Diffraktometer [151]

Bei der Aufnahme der Rockingkurven steht der Detektor bei festen 2θ -Beugungswinkel des jeweiligen zu charakterisierenden Reflexes und die Probe wird um ω gedreht. Es können nur Reflexionen einer Netzebenschar detektiert werden. Hierbei ist die Peakbreite, angegeben durch die Halbwertsbreite FWHM (full width at half maximum), ein mehr oder minder quantitatives Maß der Kristallqualität. Eine Peakverbreiterung kann durch hohe Versetzungsdichten, (Kleinwinkel-)Korngrenzen, Kristallkrümmungen oder Verspannungen hervorgerufen werden [152, 153]. Versetzungsdichten von $> 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ tragen zu einer Peakverbreiterung bei. Die bestehenden Modelle zur Quantifizierung der Versetzungsdichten und die Grenzen der Methode werden von M. A. Moram [153] zusammengefasst.

2.3.1.2 Lang-Topographie

An $\langle 0001 \rangle$ -orientierten *AlN*-Wafers, welche beidseitig mechanisch poliert und *Ar*-ionengedünnt waren, wurden Topogramme in Transmission erstellt, um Strukturdefekte im Kristallvolumen zu analysieren. Hierfür kam eine Röntgen-Lang-Topographiekamera mit Drehanode (Siemens, $Mo - K\alpha_1$ -Strahlung) zum Einsatz.

Der spaltkollimierte Primärstrahl wurde auf den in exakter Bragg-Stellung befindlichen *AlN*-Wafer gerichtet. Der Wafer und eine dahinter befindliche Photoplatte bewegten sich senkrecht zur einfallenden gebeugten Röntgenstrahlung synchron, um ein Topogramm des gesamten Wafers abzubilden.

Eine ideale defektfreie Probe wird eine gleichförmige Abbildung erzeugen. Strukturdefekte, wie Versetzungen, zeigen einen dazu unterschiedlichen Beugungscontrast. Durch die Ausdehnung

des Verzerrungsfeldes einer Versetzung von einigen Mikrometern können nur bei Versetzungsdichten $< 10^5 \text{ cm}^{-2}$ die Versetzungen einzeln aufgelöst werden. Wichtige Grundlagen der Topographie können bei Raghothamachar et al. [154] nachgelesen werden.

In Kombination von Rockingkurven und Lang-Topographie können sehr große Bereiche von Versetzungsdichten abgedeckt werden. Während die Versetzungsdichten in Proben mit hohen Versetzungsdichten ($> 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$) mittels Rockingkurven nur integral abgeschätzt werden können, bietet die Lang-Topographie bei niedrigen Versetzungsdichten durch das abbildende Verfahren eine lokale Auflösung der Versetzungen. Der Versetzungstyp ist dagegen nur mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen oder mittels defektselektivem Ätzen bestimmbar, siehe unten.

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Rückstreuelektronenbeugung (EBSD)

REM-, EDX- und EBSD-Analysen wurden an einem FEI Nova 600 Mikroskop zur Charakterisierung von Tiegelmaterialien, Quellpulver und Kristallen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannungen bei den REM- und EDX-Messungen lagen zwischen 1–10 kV. Die REM-Aufnahmen wurden mittels Sekundärelektronendetektor (SE-Modus) und Rückstreuelektronendetektor (BSE-Modus) gewonnen (siehe L. Reimer und P. W. Hawkes [155]).

Die Beschleunigungsspannungen bei den EBSD-Untersuchungen lag bei 20 kV. Der Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Probenoberfläche betrug 20°. Es kamen „as-grown“ Oberflächen oder mechanisch polierte und anschließend Ar-Ionen geätzte Probenoberflächen mit möglichst geringer Störschicht zum Einsatz. Mit Hilfe von orts aufgelösten Beugungsbildern (Kikuchi-Pattern), welche mit einem Phosphorschirm aufgenommen wurden, können Aussagen über Kristallsymmetrie, Orientierung und Phase des untersuchten kristallinen Materials getroffen werden [156].

Entstehung der Kikuchi-Pattern

Die diffuse Streuung der Primärelektronen mit den Hüllelektronen der Probenatome führt zu der charakteristischen Streubirne. Die Rückstreuelektronen aus oberflächennahen Schichten haben näherungsweise die Energie der Primärelektronen. Ein Bruchteil dieser Elektronen trifft so auf Gitterflächen, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist und es kommt zu konstruktiver Interferenz der um θ gebeugten Elektronen. Dies betrifft alle Netzebenen im Kristall, so dass das resultierende Beugungsbild auch die Kristallsymmetrie beinhaltet. Für jede Netzebenenschar entste-

hen zwei Kegel (Kossel-Kegel) aus Elektronenstrahlung mit den halben Öffnungswinkeln $90^\circ - \theta$. Aufgrund der geringen Wellenlänge der Elektronen hat θ einen Betrag von nur $0,01 - 0,02^\circ$. Die Öffnungswinkel sind somit annähernd 90° . Auf einem Phosphorschirm werden daher die Kegelschnitte als annähernde Geraden detektiert. Aufgrund der leichten Energieunschärfe der gebeugten Elektronen entsteht ein helles Beugungsband anstelle zweier Linien für jede Netzebene.

2.3.3 Kathodolumineszenz

Kathodolumineszenz-Spektren wurden mittels eines Zeiss DSM 962 REM an mechanisch polierten *AlN*-Scheiben bei einer Temperatur von 7 K aufgenommen. Die Strahlenergie betrug 20 keV , der Strahlstrom lag bei 6 nA . Als Detektor diente ein Gatan Mono CL3 Gitterspektrometer mit CCD Kamera.

Die charakteristischen Strahlungsspektren, welche bei Rekombinationsvorgängen angeregter Elektronen (bzw. Löcher usw.) mit ihren Gegenparts detektiert wurden, enthalten Informationen über die Bandlücke, Eigendefekte und Dotierungen [157]. Gemeinsam mit EDX-Analysen bilden die Kathodolumineszenzspektren die Grundlage für ein Störstellenmodell.

2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von *AlN*/*SiC*-Grenzschichten wurden mit einem aberrationskorrigierten FEI Titan 80-300 bei 300 keV durchgeführt. Dafür sind Längsschnitte parallel $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ mit einer Diamantfadensäge präpariert worden. Die Proben wurden in einem ersten Schritt mit Diamantfolie (ALLIED, Körnung: $30\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 1\text{ }\mu\text{m}$) mechanisch bis auf eine Dicke von $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Anschließend wurden die Proben weiter mittels *Ar*-Ionen (Precision Ion Polishing System) abgedünnt, bis in der Mitte der Probe ein Loch entstand. Das Ionenpotenzial wurde hierbei sukzessive von 4 kV auf 200 V verringert. Der Einfallswinkel wurde gleichzeitig von $\pm 4^\circ$ auf $\pm 8^\circ$ erhöht. In dem keilförmigen Probenbereich um das präparierte Loch existierten elektronendurchlässige Gebiete, welche für die TEM-Untersuchungen genutzt wurden.

Es wurden sowohl konventionelle TEM-Übersichtsaufnahmen als auch hochauflösende Bilder (HRTEM) der Grenzfläche aufgenommen. Eine gute Übersicht über Aufbau, Anwendungsgebiete und Limitierungen bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird von D. B. Williams und C. B. Carter [158] gegeben.

2.3.5 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Die SIMS-Messungen wurden an einem Cameca ims4f-E6 Spektrometer von der Firma RTG Mikroanalyse GmbH durchgeführt. Die Cs^+ -Primärionen hatten eine Energie von 14,5 keV. Die laterale Auflösung lag bei $\approx 50 \mu\text{m}$.

Es wurden lokale Fremdstoffkonzentrationen von C, O und Si in AlN-Volumenkristallen in Abhängigkeit der Probendicke detektiert. Hierzu wurde das Sekundärionensignal mittels ionenimplantierter Standards mit bekanntem Dotierprofil in die Elementkonzentrationen umgerechnet.

Die prinzipielle Tiefenauflösung der SIMS liegt bei $\approx 5 \text{ nm}$. In dieser Arbeit waren maßgeblich die Elementkonzentrationen im AlN-Volumenkristall von Interesse. Diese wurden nach spätestens 50 nm Eindringtiefe erreicht und blieben bis zu der maximalen Messtiefe von 500 nm konstant.

Obwohl mit SIMS schon geringste Atomkonzentrationen des abgetragenen Materials nachgewiesen werden können (bis zu 10^{14} cm^{-3} [159]), ist der Messfehler stark von der Qualität des verwendeten Standards, der Vergleichbarkeit der Probe mit dem Standard sowie der Konstanz der Matrix in dem untersuchten Bereich der Fremdstoffkonzentrationen abhängig. Die summarischen Fremdstoffkonzentrationen von C, O und Si in AlN waren immer $< 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, so dass von einer gleichförmig umgebenden Matrix ausgegangen werden kann. Dagegen ist die Vergleichbarkeit zum jeweiligen Standard, der im Fall der Arbeit aus verschiedenen ionenimplantierten AlN-Epitaxieschichten bestand, nicht ohne weiteres gegeben. Die Firma RTG Mikroanalyse GmbH hat dies mit entsprechenden, auf einer Vielzahl an Messdaten beruhenden Kalibrierungskurven berücksichtigt.

2.3.6 Trägergasheißextraktion (TGHE) und Verbrennungsmethode

Die Analysen mittels TGHE und Verbrennungsmethode wurden von der Firma GfE Fremat GmbH an einem Leco TCH 600 bzw. einem Leco CS 230 durchgeführt. In AlN-Pulvern und -Kristallen wurde mit TGHE die integrale Sauerstoffkonzentration, mit der Verbrennungsmethode die integrale Kohlenstoffkonzentration ermittelt. Die Einwaagen lagen bei jeweils $\approx 200 \text{ mg}$.

Bei der TGHE wird die Probe, welche sich in einer Nickelkapsel befindet, unter Ar-Schutzgasatmosphäre in einem Graphittiegel erhitzt. In Abhängigkeit der Temperatur entstehen aus dem enthaltenem Sauerstoff der Probe und dem Graphittiegel $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{CO}(\text{g})$, welche über das Ar-Trägergas an Infrarotdetektoren spektroskopisch quantifiziert werden.

Die Verbrennungsmethode basiert auf der Oxidation des in der Probe befindlichen Kohlenstoffs. Hierfür wird die Probe im Sauerstoffstrom erhitzt. Das entstehende $CO_2(g)$ und $CO(g)$ wird in einem Trägergas abgeführt und mit einem Infrarotsensor detektiert.

Aufgrund möglicher inhomogener Fremdstoffverteilungen in den Einwaagen sind die ermittelten Messwerte nur Mittelwerte. Insbesondere eine Akkumulation von Verunreinigungen an der Pulveroberfläche (z. B. durch Adsorption von Gasspezies oder Abriebspuren der Bearbeitungswerkzeuge) kann das Ergebnis verfälschen.

2.3.7 Defektselektives Ätzen

Zur Bestimmung von Versetzungsdichten wurden *Al*-polare Oberflächen von *AlN*-Kristallen defektselektiv geätzt. Zum Einsatz kamen (i) *Al*-polare „as-grown“ *AlN*-Oberflächen und (ii) *Al*-polare Oberflächen mechanisch polierter, *Ar*-Ionen gedünnter *AlN*-Wafer. Auf mechanisch polierten Oberflächen wurden dagegen die Polierkratzer stark angeätzt, so dass keine durch Strukturdefekte verursachten Ätzmuster erkennbar wurden.

Als Ätzmittel kam eine eutektische *NaOH* – *KOH*-Schmelze zum Einsatz (51,5 mol – % *NaOH*, 48,5 mol – % *KOH*). Das Tiegelmateriale bestand aus Nickel. Der Tiegel mit der *NaOH*-*KOH*-Einwaage wurde in einem Muffelofen an Luft aufgeheizt. Bei Erreichen der Versuchstemperatur von $350 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die zu ätzenden *AlN*-Proben in einem Nickeldrahtgeflecht in die Schmelze überführt worden. Die Ätzzeit betrug 20 s für Kristallschichten aus Kurzzeitanwuchsversuchen und 3 min für Volumenkristalle aus Langzeitzüchtungen. Die Bestimmung der Ätzgrubenanzahl/Ätzgrubendichte fand entweder an einem REM oder einem Lichtmikroskop mit DIC-Kontrast (Differential Interference Contrast Microscopy) statt.

Der chemische Angriff der *NaOH* – *KOH*-Schmelze auf *AlN* hat seine Ursache in dem hohen Redoxpotential der Materialkombination unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Der Abtrag des *AlN* vollzieht sich in mehreren Schritten über die Anlagerung von OH^- -Ionen an die *AlN*-Oberfläche, der Oxidation der Oberfläche und dem Auflösen des Aluminumoxids bzw. -hydroxids. Hierbei wirken *NaOH* und *KOH* auch als Lösungsmittel [15].

Die Ätzrate ist aufgrund der anisotropen Oberflächenbindungsenergien des wurztitischen *AlN* ebenfalls anisotrop. Die höchste Ätzrate findet auf der *N*-polaren (000 $\bar{1}$)-Facette statt, die geringste auf der *Al*-polaren (0001)-Facette. Der Ätzabtrag auf der *N*-polaren Facette ist für ein defektselektives Ätzen zu stark, auf den semi- und nicht-polaren Flächen wird die defektkorrelierte Ätzstruktur von Makrostufen aus dem Angriff der ungestörten Oberfläche überlagert [14].

Unter den gewählten Versuchsbedingungen bleibt die Morphologie der *Al*-polaren Oberflächen in defektfreien Bereichen unverändert. Versetzungen werden hingegen durch hexagonale Ätzgruben über dem darunterliegenden Defekt sichtbar. Die Ätzgrubengröße ist für die unterschiedlichen Versetzungstypen verschieden. Für *GaN* hat Weyher [160] gezeigt, dass Stufenversetzungen die kleinsten und Schraubenversetzungen die größten Grubendurchmesser aufweisen. Mischformen von Stufen- und Schraubenversetzungen liegen zwischen den von den reinen Versetzungstypen gegebenen Extremwerten der Grubendurchmesser. Für *AlN* wurde dieser Zusammenhang noch nicht eindeutig bewiesen. Erste Defektanalysen anhand von Ätzgruben-Zuordnungen wurden für *AlN* von Mueller et al. [107], Bondokov et al. [6] und Lu et al. [96] durchgeführt.

2.3.8 UV/VIS-Spektralphotometrie

Transmissionsmessungen an *AlN*-Wafeln wurden mit einem kommerziellen UV-VIS-NIR Spektrometer (Lambda 19, Perkin-Elmer) im Wellenlängenbereich von $\approx 200 - 1000 \text{ nm}$ durchgeführt. Der relative Fehler wird vom Hersteller mit $\leq 0,2 \%$ angegeben. Die Größe des Messflecks ist über den Einsatz von Blenden veränderbar und betrug $1 - 4 \text{ mm}^2$. Die Transmission T wurde aus dem Intensitätsverhältnis von Mess- und Referenzstrahl ermittelt:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

Der Absorptionskoeffizient α wurde über

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (5)$$

berechnet [159]. Hierbei ist d die Waferdicke und R die Reflexion. Bei Vernachlässigung des Extinktionskoeffizienten ist die Reflexion durch

$$R = \frac{(n_{Luft} - n_{AlN})^2}{(n_{Luft} + n_{AlN})^2} \quad (6)$$

gegeben. n_{Luft} und n_{AlN} sind die Brechungsindizes von Luft und *AlN*, mit $n_{Luft} = 1$ und $n_{AlN} = 2,2$ [59, 161].

2.3.9 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

AES-Messungen wurden am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V. an karburierten Tantalproben durchgeführt. Zum Einsatz kamen einseitig mechanisch polierte Längsschnitte, so dass die Elementkonzentrationen von Tantal und Kohlenstoff in Richtung der Karburierung mittels Linienscans ermittelt werden konnten. Die Proben wurden vor der Elementanalyse in situ mit *Ar*-Ionen besputtert, um Oberflächenverunreinigungen zu entfernen.

Bei der AES wird die Probe mit Elektron- oder Röntgenstrahlen, deren kinetische Energien im Bereich von 1 – 10 keV liegt, bestrahlt. Dabei werden einzelne Probenatome der ersten ≈ 10 Atomlagen durch Herausschlagen von Sekundärelektronen aus tiefen Atomschalen ionisiert. Die Ionen rekombinieren anschließend über das Auffüllen der Elektronenlöcher mit Elektronen aus höheren Schalen. Die überschüssige Energie kann über Abstrahlen eines Röntgenphotons (charakteristische Röntgenstrahlung: Röntgenfluoreszenz) oder über die Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Elektron) erfolgen. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist nur von den Elektronenenergieniveaus des beteiligten Atoms bestimmt und unabhängig von der Energie des eingestrahlteten Primärelektrons bzw. der Primärröntgenstrahlung. Die Energieverteilung der Auger-Elektronen ist somit elementspezifisch, so dass die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Probenbereiche bestimmt werden kann. Der Auger-Prozess ist insbesondere für leichte Elemente effizienter als die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung.

2.4 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen

Mittels der kommerziellen Tools HSC Chemistry 6.1(Outotec Research Oy) und FactSage 6.2 wurden Mehrkomponenten-Gleichgewichtszusammensetzungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sowie Gleichgewichtsdampfdrücke berechnet. Grundlage der Berechnungen bei der Softwarelösungen ist die Methode der Minimierung der freien Enthalpie. Beide Tools verwenden eigene Materialdatenbanken, die sich bei sehr hohen Temperaturen für bestimmte Materialkombinationen in ihrer Vollständigkeit unterscheiden, so dass je nach Anwendungsfall das Tool mit der ausführlicheren Datenbank zum Einsatz kam.

3 Tiegelmaterialien für die AlN-Züchtung

3.1 Anforderungen

Wegen der extremen Wachstumsbedingungen bei der Züchtung von AlN mittels PVT muss der Auswahl des Tiegelmaterials größte Bedeutung beigemessen werden. Bei Temperaturen um 2200 °C sowie der Existenz stark reaktiver Al-Spezies (hauptsächlich $Al(g)$) sind sowohl eine sehr gute Hochtemperaturbeständigkeit und Temperaturwechselfestigkeit als auch eine hohe chemische Resistenz des Tiegelmaterials notwendig.

Zwischen dem Tiegelmaterial, den Wachstumsspezies ($Al(g)$, $N_2(g)$ und $AlN(s)$) und den Restverunreinigungen muss die Bildung von Legierungen, parasitären chemischen Verbindungen oder niedrigschmelzenden Eutektika unter Züchtungsbedingungen vermieden werden. Des Weiteren sollte der Dampfdruck des Tiegelmaterials oder dessen Komponenten um Größenordnungen geringer als der Dampfdruck der Wachstumsspezies sein, um durch Fremdatome hervorgerufene Defekte im wachsenden AlN-Kristall zu minimieren.

Eine Kommerzialisierung des AlN-Wachstumsprozesses sollte das Tiegelmaterial mit akzeptablen Materialkosten und einer Wiederverwendbarkeit unterstützen. Speziell aus fertigungstechnischer Sicht sollte eine gute Bearbeitbarkeit im Vordergrund stehen, um in der Entwicklungsphase verschiedenste Tiegelgeometrien realisieren zu können.

Aufgrund der aufgezählten hohen Anforderungen an das Tiegelmaterial sind nach heutigem Wissensstand Wolfram sowie einzelne Karbide, Nitride (eventuell Boride) von anderen Refraktärmetallen, wie Tantal und Niob, am erfolgversprechendsten. Bornitrid und Graphit können bei Verwendung moderater Züchtungstemperaturen ≤ 2000 °C zusätzlich in Betracht gezogen werden.

Oxidische Materialien kommen wegen der äußerst hohen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff nicht in Frage. Im gesamten Temperaturbereich (RT bis > 2000 °C) gehört Al_2O_3 neben CaO und MgO zu den stabilsten Oxiden überhaupt (Abb. 43). Hochtemperaturbeständige oxidische Refraktärmaterialien, wie z.B. ZrO_2 , können deshalb wegen der mangelnden chemischen Beständigkeit nicht für die AlN-Züchtung eingesetzt werden. Wie in der Gleichgewichtsrechnung in Abb. 8 zu sehen, würde im Temperaturbereich bis 2000 °C eine Zersetzung des ZrO_2 (und des AlN) unter Bildung von Al_2O_3 und ZrN stattfinden. Von einer kinetischen Hemmung dieser Reaktion kann bei Temperaturen oberhalb von 1800 °C nicht mehr ausgegangen werden.

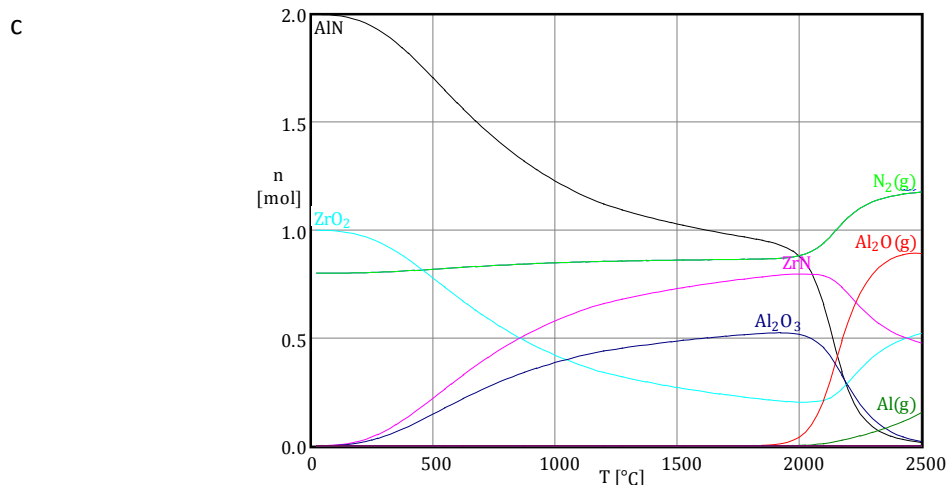


Abb. 8: Gleichgewichtsrechnung (HSC 6.1) bei 1 bar: Input-Spezies:
2 mol AlN, 0,8 mol N₂, 1 mol ZrO₂

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der bisher publizierten Tiegelmaterialien gegeben.

3.2 Literaturübersicht

Die in den sechziger und frühen siebziger Jahren des 20. Jahrhundert publizierten AlN-Züchtungsexperimente [68-74, 76] wurden ausnahmslos in Graphittiegeln durchgeführt, welche eine geringe Beständigkeit unter den Züchtungsbedingungen zeigten. Kohlenstoffeinschlüsse sowie die Bildung von Al₄C₃ und der zum AlN isomorphen Verbindung Al₂CO wurden beobachtet.

Von Balkas et al. [79] publizierte SiC-Beschichtungen der Graphittiegel setzten sich aufgrund der geringen Beständigkeit des SiC unter Züchtungsbedingungen nicht durch. Die Standzeiten der Tiegel waren auf 15 h begrenzt. Die enormen Verunreinigungskonzentrationen an Si und C ließen kein einkristallines Wachstum zu. Detailliertere Ausführungen zum System AlN-SiC folgen im Kapitel 6.2. Aus den Experimenten und den thermodynamischen Überlegungen wird auch die Untauglichkeit von SiC als Tiegelmaterial deutlich.

TaC-beschichtete Graphittiegel wurden von Yazdi et al. [162] verwendet. Die Versuche beschränkten sich aber lediglich auf Kurzzeitversuche auf SiC bei Temperaturen < 1850 °C. Man kann erwarten, dass bei höheren Temperaturen und längeren Züchtungszeiten, welche für die Züchtung von Volumenkristallen notwendig sind, die geringe Lebensdauer der Tiegel zu hohen C-Konzentrationen und entsprechend verringerter kristallographischer Perfektion im AlN führt. Untersuchungen von Liu et al. [163] zeigten deutliche Tendenzen zum Abplatzen der Beschichtung während der Züchtung.

Von Slack und McNelly wurde in den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts [20, 77] erstmals über den Einsatz von Wolframtiegeln für die AlN-Sublimationszüchtung publiziert. Sie züchteten konische AlN-Kristalle mittels spontaner Keimauslese mit 10 – 15 mm Durchmesser. Ergebnisse von Forschergruppen, die gegenwärtig ausschließlich oder teilweise Wolframtiegel zur AlN-Züchtung einsetzen, sind in Ref. [32, 95, 106, 107, 113, 116, 164-166] zusammengefasst. Wolfram ist gegen gasförmiges Aluminium bei 1 bar N_2 -Umgebungsdruck bis 2275 °C beständig [77]. Lebensdauerbegrenzend sind Lochbildungen in der Tiegelwand bei Temperaturen > 2330 °C, hervorgerufen durch Kornseparation im Wolframblech aufgrund einer Al-Penetration [167]. Dieses Problem könnte durch die Nutzung einkristalliner Wolframtiegel verhindert werden, ist aber mit hohen technologischen Hürden verbunden und ökonomisch wenig sinnvoll [168]. Ein errechnetes Eutektikum von Wolfram und AlN bei 2326 °C wird von Slack et al. [169] publiziert. Weitere Nachteile des Wolframs sind der hohe Materialpreis, die stark eingeschränkte Nutzbarkeit kohlenstoffhaltiger Materialien in der Umgebung des Züchtungsraums (siehe Kapitel 3.5) sowie Schwierigkeiten bei der Bearbeitung von Halbzeugen zu komplexen Tiegelformen.

Binderfreies heißgepresstes BN als Tiegelmaterien wurde in den Jahren 2000-2005 von verschiedenen Gruppen eingesetzt [121, 170-173]. Obgleich in diesen Tiegeln relativ große und transparente AlN-Kristalle mit geringer Versetzungsdichte gezüchtet werden konnten, ist eine Basis für eine produktionsrelevante Technologieentwicklung nicht erkennbar, da bei Temperaturen > 2000 °C eine starke Anisotropie der Wachstumsrate (bis 1:500) für verschiedene kristallografische Richtungen beobachtet wurde. Ursache hierfür ist der hohe Bor-Dampfdruck bei gleichzeitiger flächenspezifischen Segregation des Bors auf AlN (siehe [173, 174] und Kapitel 3.3.1).

Massives Tantalkarbid (TaC) ist von verschiedenen Gruppen als aussichtsreiches Tiegelmaterien beschrieben worden [163, 175, 176]. Es ist derzeit das zweite bedeutende Tiegelmaterien neben Wolfram. TaC kann auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt werden. Einerseits kann bestehendes Tantalblech in einer Kohlenstoffumgebung karburiert werden, was parallel von Mokhov et al. [177] und am IKZ [176] für die Tiegelnutzung bei der AlN-Züchtung entwickelt wurde (siehe Kapitel 3.3.3). Andererseits können TaC-Tiegel durch Hochtemperatursintern von TaC-Pulver hergestellt werden, was von Noveski et al. [178] publiziert wurde. Auch TaN-Pulver wurde von der gleichen Gruppe zu Tiegeln gesintert [179].

Zusammenfassungen über den Entwicklungsstand verschiedener potenzieller Tiegelmaterien bis zum Jahr 2005 werden von Liu et al. [163], Slack et al. [169] und Schlesser et al. [175] gegeben.

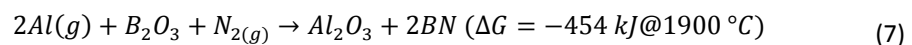
In dem folgenden Kapitel werden die Auswirkungen der Eigenschaften der potenziell in Frage kommenden Tiegelmaterialien auf die AlN-Kristallzüchtung diskutiert.

3.3 Materialeigenschaften und Tiegelherstellung

3.3.1 BN-Tiegel

Gründe für die Wahl von HPBN (hot pressed BN) als Tiegelmaterial sind vor allem die hervorragende Beständigkeit gegen kondensiertes Al(l), aber auch der vergleichsweise geringe Preis, die sehr gute Bearbeitbarkeit, die hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit, die gute Maßhaltigkeit über viele Versuchszyklen, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen die Wachstumsspezies Al(g) und N₂(g) und die geringe thermische Ausdehnung.

Nachteilig ist der hohe Dampfdruck von B über BN im Vergleich zu den Dampfdrücken von den Metallkomponenten anderer potenzieller Tiegelmaterialien (Ta über TaC und Nb über NbC) (Abb. 9). Es ist ersichtlich, dass die Refraktärmetall dampfdrücke unter Züchtungsbedingungen vernachlässigbar sind, der Bor-Dampfdruck hingegen eine merkliche Rolle spielt. Der Dampfdruck der Wachstumskomponente Al ist bei 2300 °C nur um einen Faktor 600 größer als der von B ($p_{Al}/p_B @ 2300\text{ °C} \cong 600$). Zusätzliche Boroxidanteile im Tiegelmaterial können die Konzentration der Borspezies im Züchtungsraum noch vergrößern, da bei der experimentell nicht nachgewiesenen aber theoretisch wahrscheinlichen stark exothermen Reaktion



in Zwischenreaktionen Borspezies frei werden können.

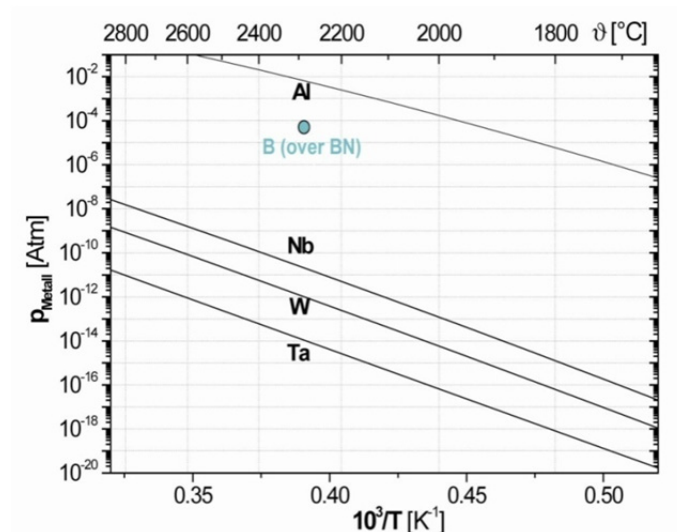


Abb. 9: Metall-Dampfdrücke über ihren Karbiden und/oder Nitriden als Funktion der Temperatur bei 1 atm N_2 [163, 169]

Gleichgewichtsrechnungen (Abb. 10) zeigen ein schmales zur Verfügung stehendes Wachstumsfenster, in dem AlN schon sublimiert, während BN noch stabil ist.

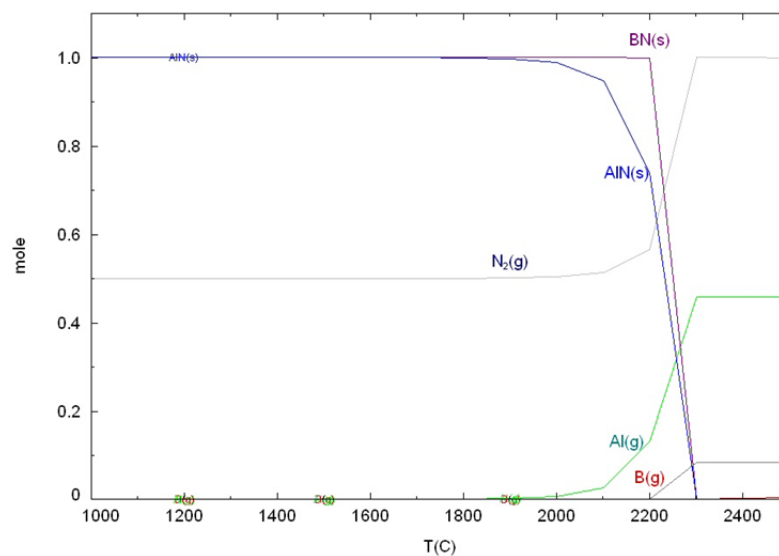


Abb. 10: Gleichgewichtsrechnungen (FactSage 6.2) bei 0,8 bar zeigen kleines Züchtungsfenster für AlN in BN-Tiegeln; Input Spezies: 1 mol AlN, 1 mol BN, 0,5 mol N_2

Die AlN-Züchtungsversuche fanden zunächst in HPBN-Tiegeln statt. Ausgangspunkt für die Tiegelherstellung im IKZ waren BN-Formkörper der Firma Henze mit dem Markennamen HeBo-Sint® (Typ D). Anteile von B_2O_3 von bis zu 0,5 ma-% als Bindemittel sind aus technologischen Gründen nicht vermeidbar. Im Vergleich zu anderen BN-Anbietern sind die angegebenen Verunreinigungen gering. Pyrolytisches BN ist aus Kostengründen nicht zum Einsatz gekommen.

Durch Drehen wurde eine Tiegelgeometrie gemäß Länge 95 mm, Außendurchmesser 44 mm und Wandstärke von 4 mm realisiert (Abb. 11).

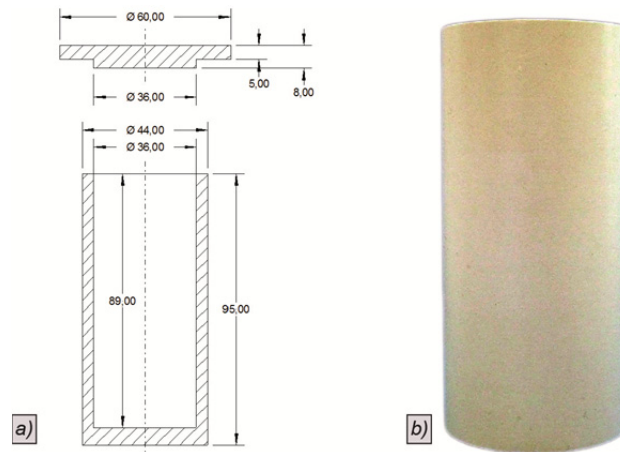


Abb. 11: a) Skizze des Standard BN-Tiegels; b) Foto eines unbenutzten BN-Tiegels

Materialien mit höherer Temperaturstabilität und geringeren Dampfdrücken unter den benötigten Züchtungsbedingungen finden sich unter den Refraktärmetallverbindungen.

3.3.2 Vorauswahl der Refraktärmetallverbindungen

Bisherige Studien zur Ermittlung geeigneter Tiegelmateriale für die AlN-Züchtung im Bereich der Refraktärmetallverbindungen favorisierten TaC und TaN [146, 163, 169, 175]. Ausgehend von diesen Untersuchungen und aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft von Ta und Nb wurden in dieser Arbeit TaC, TaN, NbC, NbN sowie TaB₂ als Tiegelmateriale getestet.

Die Karbide und Nitride der Refraktärmetalle Ta und Nb zeigen große Gemeinsamkeiten in Struktur und Bindungsverhalten. Es existieren sowohl Hemikarbide /-nitride (M₂C, M₂N) als auch Monokarbide /-nitride (MC, MN) mit unterschiedlich breiten Stabilitätsbereichen. Das Metallgitter (kubisch raumzentriert, Raumgruppe Im3m) kann Kohlenstoff- oder Stickstoffatome auf Zwischengitterplätzen aufnehmen und bildet in Abhängigkeit des Metall-Nichtmetallverhältnisses Hemikarbide und -nitride oder Monokarbide und -nitride. Die Bindungen weisen metallische, kovalente und ionische Anteile auf, mit der Folge, dass auch die Eigenschaften eine Kombination aus metallischen Merkmalen (hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit) und keramischen Charakteristiken (hohe Härte, hohe Festigkeit) zeigen [180, 181].

Zusätzlich existieren noch weitere Nitride und Karbide des Tantal und des Niob, deren Existenz in der Literatur kontrovers diskutiert wird und in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden

sollen. Entweder liegen die Stabilitätsfenster dieser Phasen außerhalb der verwendeten Tiegelherstellungs- bzw. AlN-Züchtungsbedingungen oder der entsprechende Phasenanteil ist vernachlässigbar klein. Detaillierte Untersuchungen sind in Ref. [182-184] für die Tantalcarbide, in Ref. [182, 185] für die Niobcarbide, in Ref. [182, 186-189] für die Tantalnitride und in Ref. [190, 191] für die Niobnitride dargelegt.

Tab. 2: : Strukturelle und physikalische Kennwerte der Monokarbide und –nitride von *Ta* und *Nb*

	<i>TaC</i>	<i>TaN</i>	<i>NbC</i>	<i>NbN</i>
Kristallstruktur	<i>NaCl</i>	<i>NaCl</i> ($\delta - TaN$) hexagonal ($\varepsilon - TaN$)	<i>NaCl</i>	<i>NaCl</i> ($\delta - NbN$) hexagonal ($\varepsilon - TaN$)
Ausdehnungskoeffizient [$10^{-6} K^{-1}$]	6,3 [181]	3,6 [181]	6,6 [181]	10,1 [181]
Gitterparameter [Å]	4,456 [181]	4,336 [192] ($\delta - TaN$) $a = 5,19; c = 2.89$ [186]($\varepsilon - TaN$)	4,470 [181]	4,392 [190] ($\delta - NbN$) $a = 2,96; c = 11,27$ [181] ($\varepsilon - TaN$)
Schmelztemperatur [°C]	3983 [181, 193]	3093 [181]	3600 [181]	2573 [194]
Wärmeleitfähigkeit [$Wm^{-1}K^{-1}$]	14,2 [181]	8,79 [181]	22,19 [181]	3,76 [181]
spez. el. Widerstand [$10^{-6} \Omega cm$]	20 – 148 [195]	180 [196]		78 [196]
Mikrohärte [kg/mm^2]	2500 [181]	1000 [181]	2400 [181]	1400 [181]

Alle in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen besitzen hohe Härten, Schmelztemperaturen und chemische Beständigkeiten. Generelle Tendenzen sind:

- (i) Tantalverbindungen sind stabiler als Niobverbindungen,
- (ii) Monophasen sind stabiler als Hemiphasen,
- (iii) Carbide sind stabiler als Nitride.

Unter diesen Vorgaben ist *TaC* das am besten geeignete Material (vgl. auch Tab. 2 und Abb. 12). Die in Abb. 12 dargestellte berechnete Reihenfolge der sich bildenden Phasen mit steigender Temperatur wurde auch experimentell bestätigt. Einzig die beim Abkühlen zu erwartende Bil-

dung von TaN aus TaC und $N_2(g)$ scheint kinetisch gehemmt zu sein und wurde nicht beobachtet.

Die Anzahl der verwendeten Substanzen im Züchtungsaufbau sollte möglichst gering sein, um mögliche Wechselwirkungen und unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. So führen Tiegelteile aus BN in Verbindung mit TaC oder NbC ab $T > 2000\text{ °C}$ zum Zerfall des BN und zur Bildung der Diboride TaB_2 bzw. NbB_2 (Abb. 12). Sowohl Ta als auch Nb zeigen bei Vorhandensein von N , C und B vergleichbare Stabilitätsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur: die Mononitride sind die Niedrigtemperaturphasen, dann folgen die Monokarbide und nach Zerfall der bis dahin stabilen borhaltigen Phase BN sind die Diboride gemeinsam mit den Monokarbiden die stabilen Höchsttemperaturphasen.

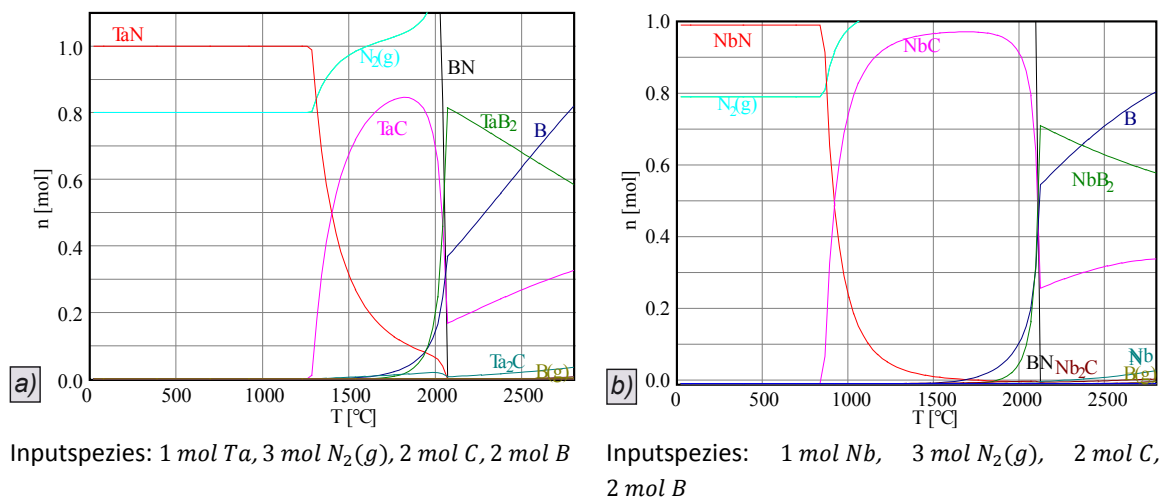


Abb. 12: Gleichgewichtsrechnungen (HSC 6.1) von Tantalverbindungen (a) sowie Niobverbindungen (b) bei 1 bar

Eine mögliche Herstellungsvariante der in Tab. 2 aufgelisteten Refraktärverbindungen ist das Karburieren bzw. Nitrieren von Nb - und Ta -Tiegeln. Für die Herstellungsparameter (Prozess-temperatur, Prozesszeit) als auch für die Abschätzung der Standzeit ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten C bzw. N in den einzelnen Phasen von großer Bedeutung. Abb. 13 zeigt die Diffusionskoeffizienten von C bzw. N in metallischen Ta und Nb sowie deren Monokarbiden und -nitriden. Die Diffusionskoeffizienten in den Hemikarbid- und Heminitridphasen wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mit abgebildet. Die Kernaussagen sind:

- (i) Die Diffusionskoeffizienten von N und C in den Nb -Phasen (Nb , NbN , NbC) sind größer als in den Ta -Phasen (Ta , TaN , TaC),
- (ii) Die Diffusionskoeffizienten von N sind im Gegensatz zu C in allen betrachteten Nb - und Ta -Phasen größer.

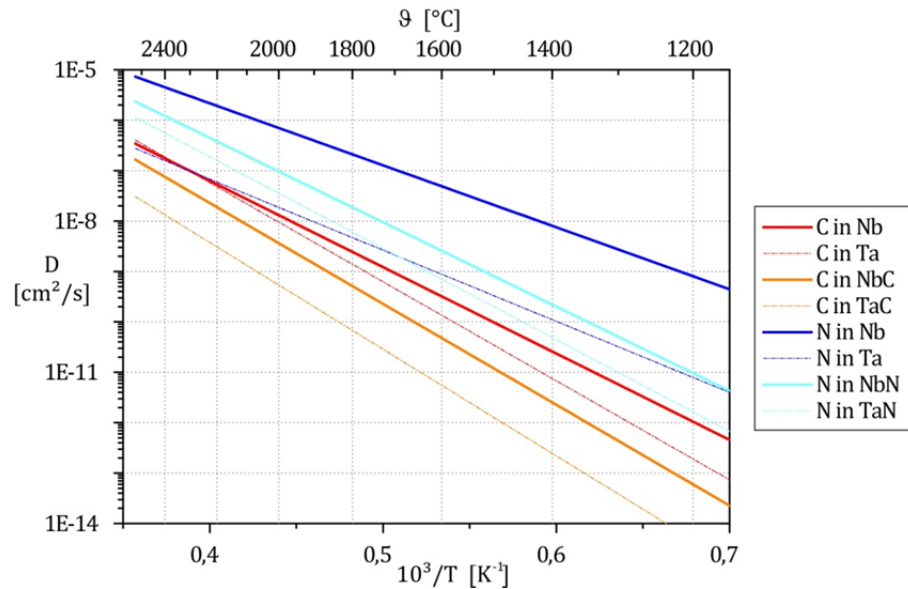
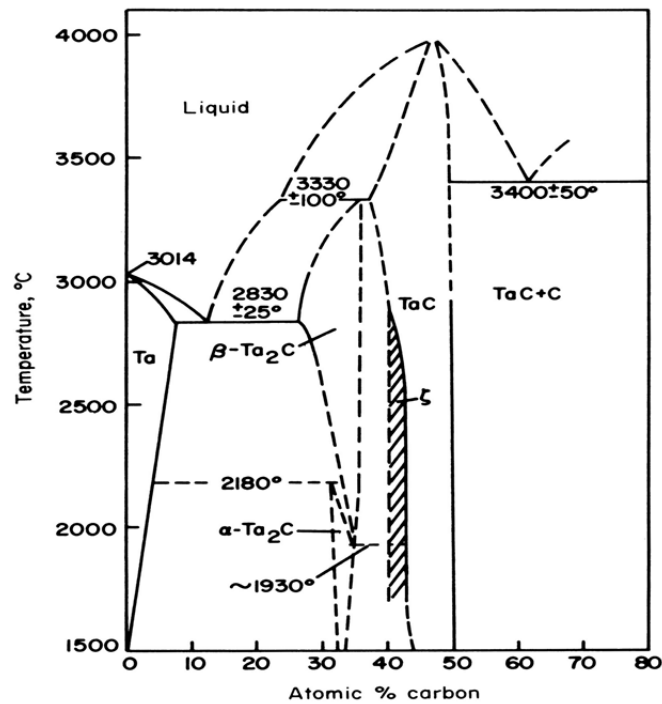


Abb. 13: Diffusionskoeffizienten von C bzw. N in metallischen Ta und Nb sowie deren Monokarbid- und -nitriden [197, 198];

3.3.3 Tantalkarbid

Tantalkarbid in der kubischen $NaCl$ -Struktur besitzt eine der höchsten Schmelztemperaturen aller bekannten Substanzen ($T_s = 3983\text{ °C}$ [193]). Die Stabilität in Stickstoffatmosphäre bis 3315 °C [193] und die gute Widerstandsfähigkeit gegen $Al(g)$ kombiniert mit dem geringsten Metaldampfdruck unter Züchtungsbedingungen (Abb. 9) macht TaC neben Wolfram zu dem vielversprechendsten Tiegelmaterial, mit dem Vorteil, auch in direkter Kohlenstoffumgebung nutzbar zu sein. Eine weitere herausragende, für die Bearbeitung, Handhabung und Lebensdauer von Werkstücken aus TaC aber eher nachteilige Eigenschaft, ist seine enorme Härte (siehe Tab. 2) und die damit einhergehende Sprödigkeit.

Im System $Ta - C$ (siehe Phasendiagramm in Abb. 14) existiert neben der kubisch flächenzentrierten Monokarbidphase TaC noch die hexagonale Hemikarbidphase Ta_2C und die rhomboedrische ζ -Phase, welche bei ihrem maximalen Kohlenstoffgehalt die Stöchiometrie Ta_4C_3 aufweist [199]. Im Folgenden wird nur noch auf die Mono- und die Hemikarbidphase eingegangen, da die ζ -Phase nur ein geringes Stabilitätsfenster aufweist und damit eine untergeordnete Rolle für die Tiegelauswahl spielt. Die Phasenbreite der Monokarbidphase TaC_x ist in Abhängigkeit der Temperatur mit $x = 0,72 - 1,00$ [200] sehr breit. Ta_2C_y ist bei 2000 °C einer Strukturumwandlung durch eine Umordnung der Kohlenstoffatome unterworfen [193, 201] und besitzt ebenso wie die Monokarbidphase eine beträchtliche (temperaturabhängige) Phasenbreite bis zu $y \approx 0,76 - 1,00$ [202].

Abb. 14: Phasendiagramm des Systems $Ta - C$ [181]

Da die Stabilität gegen gasförmigen Aluminiumdampf zwischen den Phasen $TaC \rightarrow Ta_2C \rightarrow Ta$ drastisch abnimmt, ist die angestrebte Phase das Monokarbid TaC_x für die Kristallzüchtung von AlN [169, 203]. Gleichgewichtsrechnungen zeigen die gute chemische Stabilität von TaC_x unter Züchtungsbedingungen (Abb. 15). TaC_x sollte möglichst stoichiometrisch vorliegen ($x \rightarrow 1$), um unter Züchtungsbedingungen bei einer Entkarburierung (durch Bildung von $CO(g)$ bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Spezies) möglichst lange einer Phasenumwandlung in die weniger stabilen Phasen Ta_2C oder Ta zu widerstehen (siehe [204], Kapitel 4). Ta bildet mit $Al(g)$ niedrigschmelzende intermetallische Verbindungen in dem breiten Mischungsbereich zwischen $TaAl_3$ und Ta_3Al [205, 206] deren Bildung zwingend vermieden werden muss.

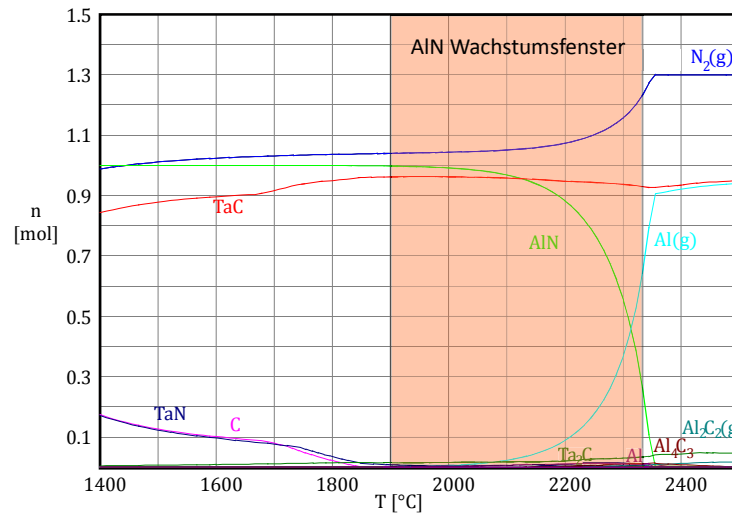


Abb. 15: Gleichgewichtsrechnungen (HSC 6.1) bei 1 bar zeigen die Stabilität von TaC im AlN -Wachstumsfenster; Input Spezies: 1 mol AlN , 1 mol TaC , 1 mol N_2

Mögliche Herstellungsmethoden der TaC -Verbindung sind die direkte Reaktion der Elemente Ta und C , die karbothermische Reduktion von Ta_2O_5 , die Reaktion von Ta mit karburierendem Gas (C_xH_y, CO) sowie die Ausscheidung aus der Gasphase durch Reaktion von Tantalhaliden oder Tantalcarbonyl in Wasserstoff [181].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden TaC Tiegel auf zwei Arten hergestellt:

- (i) durch direkte Reaktion von Tantaltiegeln mit Graphitpulver,
- (ii) durch kaltisostatisches Pressen von TaC -Pulvern mit anschließender Sinterung im Vakuum.

Des Weiteren wurden TaC -Sinterscheiben als Tiegeldeckel von der Firma FCT Ingenieurkeramik GmbH durch uniaxiales Heißpressen von TaC -Pulvern hergestellt.

3.3.3.1 Karburierung von Ta

Vorteile der Karburierungsmethode sind die für die Herstellung komplexer Tiegelgeometrien günstigen Eigenschaften des Tantalbleches als Ausgangsmaterial. Es ist porenfrei und im Gegensatz zu TaC duktil, gut bearbeitbar und schweißbar.

Im Falle von Kohlenstoffstoffmengenanteilen von $\geq 50 \text{ mol-\%}$ im System $Ta - C$ ist das gewünschte stöchiometrische Monokarbid TaC die im Gleichgewicht dominante Phase (Abb. 16).

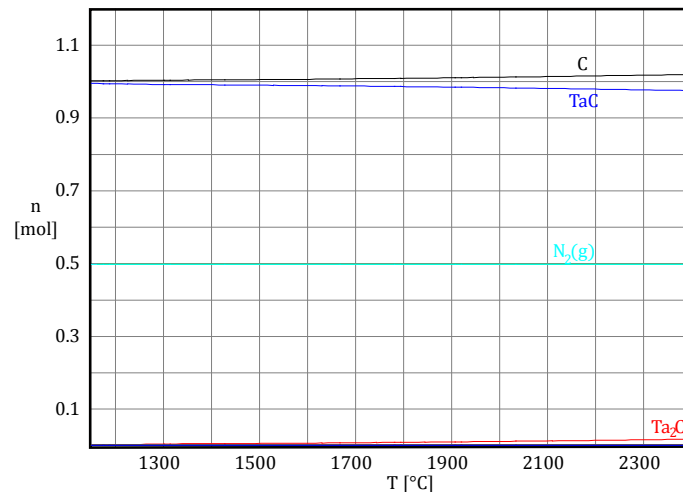


Abb. 16: Gleichgewichtsrechnungen (HSC 6.1) für das System $Ta-C$ mit Kohlenstoffüberschuss; Input Spezies: 1 mol Ta , 2 mol C , 0,5 mol $N_2(g)$; TaC ist die dominierende Phase, $n_{Ta_2C} < 2\%$

Schwarzkopf et al. [207] und eigene DTA-Messungen zeigen, dass die Reaktion von Ta - und C -Pulvern zu TaC im Temperaturbereich von 1300 – 1500 °C (Ar -Atmosphäre) stattfindet. Die Reaktion zwischen Tantalblech und Kohlenstoff ist in stärkerem Maß limitiert durch die Kohlenstoffdiffusion in die Tantalmatrix. Es wurden Karburierungstemperaturen zwischen 1700 °C und 2700 °C in Ar - oder N_2 -Atmosphäre publiziert [182, 208, 209].

Erste eigene Karburierungsversuche zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden in einem MF-Reaktor unter 100 mbar N_2 -Atmosphäre an $1 \times 2 \times 20$ mm Tantalblechstreifen, welche in Graphitpulver (Graphitpulver SGL Carbon RW-A) eingebettet waren, durchgeführt [176]. Die Hauptverunreinigungen des Tantals waren 40 ppm W , 32 ppm Fe , 12 ppm O , 12 ppm Ni , 10 ppm Nb , die Ausgangskorngröße betrug 30 – 40 μm . Für die Testreihen wurde die Temperatur zwischen 1800 – 2600 °C und die Karburierungszeit im Bereich 4 – 72 h variiert. Der Karburierungsfortschritt wurde mithilfe der Electron-Back-Scatter-Diffraction Methode (EBSD) untersucht, bei der die vorliegende Phase und deren Orientierung (und damit die Kornverteilung) lokal aufgelöst ermittelt werden können.

Abb. 17 und Abb. 18 zeigen exemplarisch EBSD-Analysen zweier unterschiedlich karburiert Ta -Proben. Für das EBSD-Phasenmapping wurden die Phasen Ta , Ta_2C , $TaC_{0,78}$ und TaC als mögliche Phasen erlaubt (Abb. 17b, Abb. 18b), wobei $TaC_{0,78}$ und TaC die untere und obere Grenze der Monokarbidphase TaC_x darstellen. Die EBSD-Kornorientierungsmappings (Abb. 17a, Abb. 18a) dienen der Visualisierung der einzelnen Körner aufgrund ihrer unterschiedlichen Färbung.

Bei einer Kurzzeitkarburierung mit $T = 2000\text{ °C}$ und $t = 4\text{ h}$ (Probe 1, Abb. 17) ist die Korngrenzendiffusion des Kohlenstoffs mit simultaner Karburierung an den Korngrenzen unter Bildung von Ta_2C und TaC_x vorherrschend. Das Kornvolumen besteht weiterhin aus Ta .

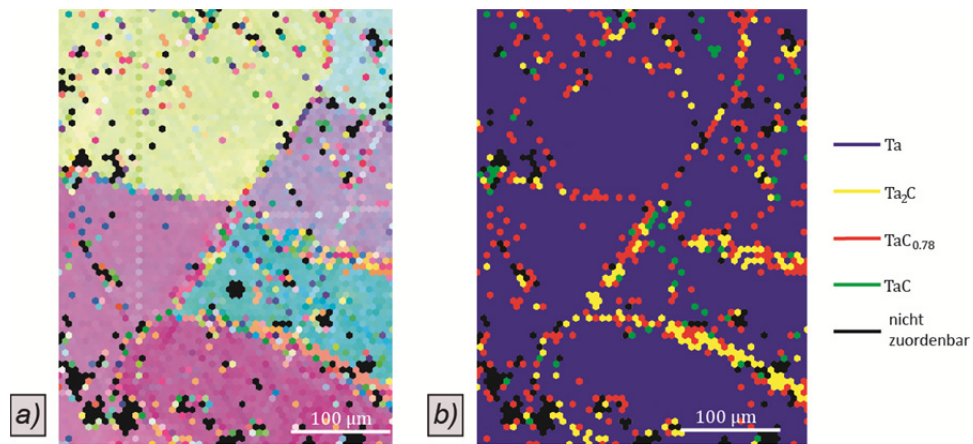


Abb. 17: EBSD-Analyse an einem polierten und Ar -ionen gedünnten Längsschliff einer karburierten Ta -Probe (Probe 1: $T = 2000\text{ °C}$, $t = 4\text{ h}$); a) EBSD-Kornorientierungsmapping; b) EBSD-Phasenmapping

Bei höheren Karburierungstemperaturen überwiegt Volumendiffusion gegenüber der Korngrenzendiffusion und es kommt zur Ausbildung einer Karburierungsfront, wie es in Abb. 18 (Probe 2) für einen Karburierungsversuch bei $T = 2200\text{ °C}$ und $t = 24\text{ h}$ aufgezeigt wird. Die Probe besitzt eine $120 - 250\text{ µm}$ dicke Monokarbidsschicht (Abb. 18a und Abb. 18c), welche unabhängig von der Kornorientierung ist (Abb. 18a und Abb. 18b) und die nachfolgende Hemikarbidphase umschließt.

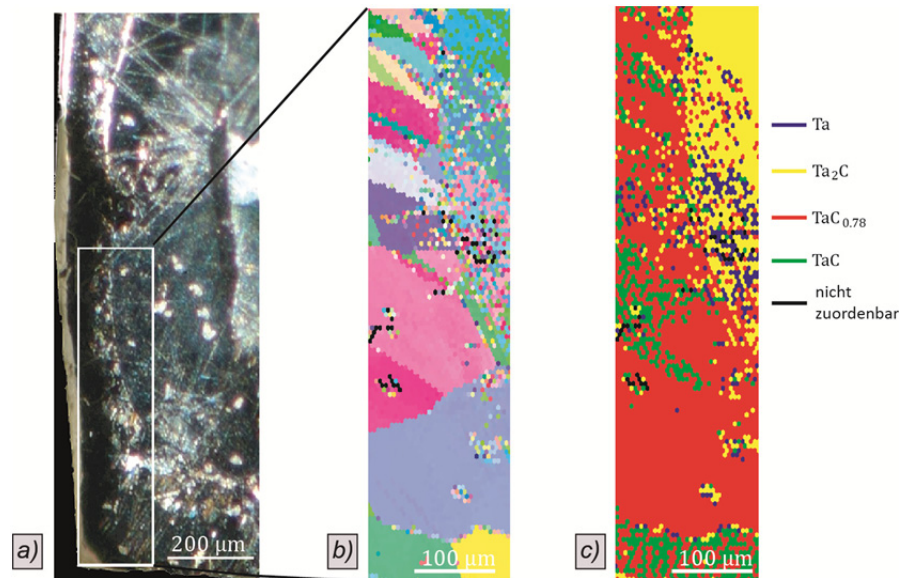


Abb. 18: EBSD-Analyse an einem polierten und Ar -ionen gedünnten Längsschliff einer bei $T = 2200\text{ °C}$ und $t = 24\text{ h}$ karburierten Ta -Probe (Probe 2); a) Lichtmikroskopisches Schliffbild; b) EBSD-Kornorientierungsmapping; c) EBSD-Phasenmapping

Die Kornvergrößerung von ursprünglich $30 - 40\text{ }\mu\text{m}$ (unbehandeltes Tantal) auf mehrere Hundert μm findet bereits im Aufheizsegment statt. Es gibt kein weiteres Kornwachstum beim Übergang von dominierender Korngrenzendiffusion (Abb. 17a) zur Volumendiffusion mit Karburierungsfronten (Abb. 18b).

Zusätzliche AES-Messungen (Auger-Electron-Spectroscopy) an einer bei $T = 2100\text{ °C}$ und $t = 24\text{ h}$ karburierten Ta -Probe (Probe 3) zeigen neben der Außenschicht aus TaC und der nachfolgenden Ta_2C -Schicht noch die Kernphase aus metallischem Ta (Abb. 19a). Die untersuchte Probe hatte eine Dicke von 1 mm . Aufgrund der beidseitigen Karburierung der Probe ergeben sich Schichtdicken von $\approx 130\text{ }\mu\text{m}$ TaC (Randphasen), $\approx 220\text{ }\mu\text{m}$ Ta_2C (Zwischenschichten) und $\approx 150\text{ }\mu\text{m}$ Ta (Kernphase). Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahmen dieser Probe (Abb. 19b) zeigen diese Schichtstruktur.

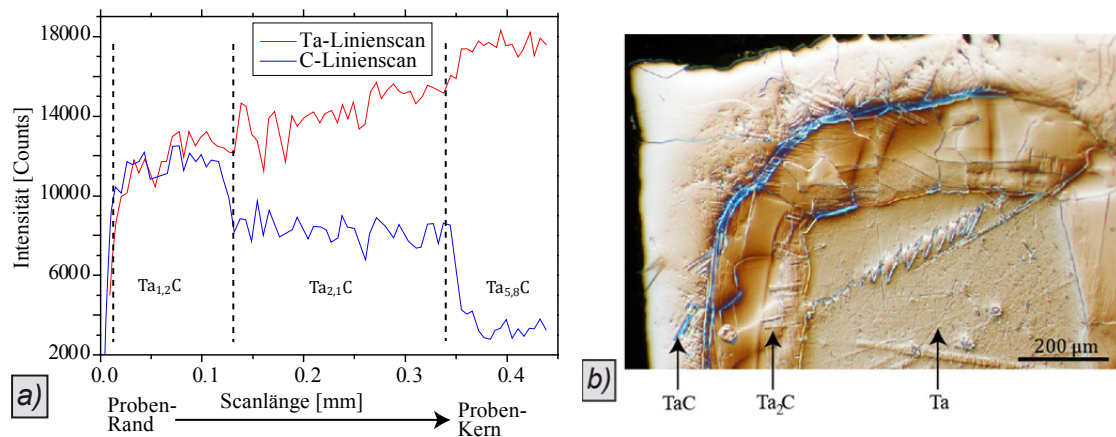


Abb. 19: AES-Linienscan (a) und Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahme (b) an einem Längsschliff einer karburierten Ta -Probe (Probe 3: $T = 2100\text{ °C}$, $t = 24\text{ h}$); $TaC - Ta_2C - Ta$ -Schichtfolge vom äußeren Rand zum Probenkern

Komplett karburierte Ta -Bleche, hergestellt durch Erhöhung von Karburierungstemperatur und/oder Karburierungsdauer, erwiesen sich als extrem spröde und rissig. Ursache für die Risse sind die bei fortschreitender Karburierung nicht mehr elastisch kompensierten Spannungen durch den Gitterumbau vom bcc-Tantal in die $NaCl$ -Struktur des TaC (Abb. 20). Die dabei einhergehende Gitteraufweitung kann bis zu 8% betragen [210].

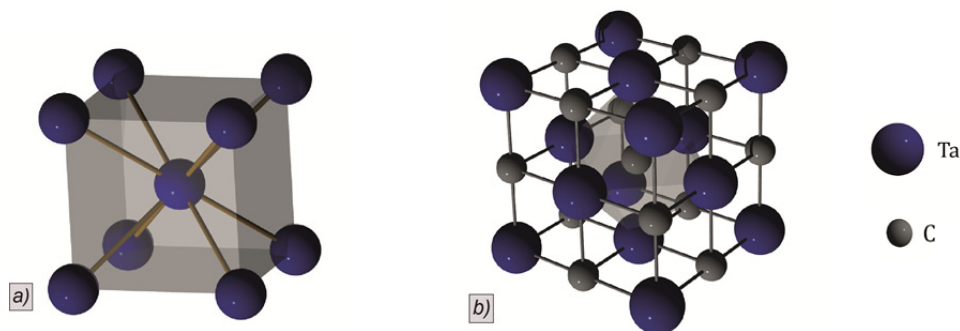


Abb. 20: Kristallstrukturen; a) bcc-Tantalstruktur ($a_{Ta} = 3,314\text{ Å}$, $\rho_{Ta} = 16,68\text{ g/cm}^3$); b) $NaCl$ -Struktur von TaC ($a_{TaC} = 4,454\text{ Å}$ für stöchiometrisches TaC [211], $\rho_{TaC} = 14,47\text{ g/cm}^3$ [212])

Abb. 21 zeigt ein charakteristisches Schadensbild bei zu intensiver Karburierung (Probe 4: $T = 2300\text{ °C}$, $t = 48\text{ h}$). Beim Aufeinandertreffen der Karburierungsfronten kommt es zu Rissbildungen parallel und senkrecht zur Probenoberfläche.

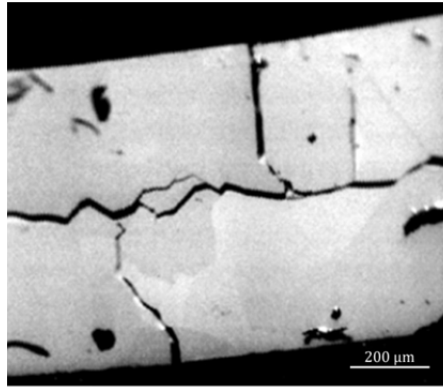


Abb. 21: SEM-Aufnahme an einem *Ar*-ionen gedünnten Längsschliff einer vollständig zu *TaC* karburierten *Ta*-Probe (Probe 4: $T = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 48\text{ h}$);

Aufgrund der Notwendigkeit von *TaC* als Oberflächenschicht der Tiegelwand (einzig stabile Phase des Systems *Ta* - *C* gegen *Al(g)*) und der Unbrauchbarkeit von vollständig karburierten Tiegelwänden ist eine Schichtstruktur *TaC* - *Ta₂C* (- *Ta*) vom Probenrand zum Probenkern zielführend (Abb. 18, Abb. 19). Sowohl chemische als auch mechanische Stabilität sind hierbei ausreichend gewährleistet.

Die Kernaussagen der Karburierungsexperimente mit einer Mehrschichtstruktur (Proben 2 – 3) sind:

- (i) Die beobachtete Phasenverteilung folgt dem Kohlenstoffdiffusionsprofil und ist unbeeinflusst von der Kornverteilung.
- (ii) Der Übergang zwischen den einzelnen Phasen erfolgt abrupt.
- (iii) Korngrenzen spielen eine vernachlässigbare Rolle bei der Karburierung.

Es sei hier noch einmal erwähnt, dass die in den Gleichgewichtsrechnungen (Abb. 12 links und Abb. 15) stabile Niedrigtemperaturphase *TaN* nach dem Abkühlen nicht nachgewiesen werden konnte. Die Bildung von *TaN* scheint kinetisch gehemmt zu sein.

Diffusionsmodell

Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten wurde zur weiteren Abschätzung von Karburierungstemperatur T und Karburierungsdauer t auf den Karburierungsfortschritt ein Diffusionsmodell formuliert. Das Modell basiert auf dem 2. Fick'schen Gesetz und berücksichtigt die zeit- und temperaturabhängige diffusionskontrollierte Bildung der Karbide *Ta₂C* und *TaC* aus *Ta* mittels der Kohlenstoff-Diffusionskoeffizienten (D_{Ta} , D_{Ta_2C} , D_{TaC}) für die einzelnen Karbidphasen. Mit diesen Vorgaben ergibt sich die Kohlenstoffverteilung zu:

$$\partial_t c = \nabla(D_i(c)\nabla c) \quad (8)$$

mit c -relative Kohlenstoffkonzentration und D_i -Diffusionskoeffizient in den einzelnen Phasen. D_{Ta} gilt für $0 \leq c < 0,3$, D_{Ta_2C} für $0,3 \leq c \leq 0,35$ und D_{TaC} für $0,35 < c \leq 0,5$. Für die Diffusionskoeffizienten D_i gilt die Arrheniusgleichung:

$$D_i = D_0 \exp[E/kT] \quad (9)$$

mit $D_0(Ta) = 4,2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_0(Ta_2C) = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_0(TaC) = 1,1 \text{ cm}^2/\text{s}$, $E(Ta) = 3,9 \text{ eV}$, $E(Ta_2C) = 6,5 \text{ eV}$, $E(TaC) = 4,2 \text{ eV}$ [197] und k -Boltzmann Konstante. Grundsätzlich mögliche Änderungen der Diffusionskoeffizienten innerhalb der einzelnen Phasenbreiten wurden nicht berücksichtigt. Für 1 mm dicke Ta-Bleche gelten folgende Rand- und Anfangsbedingungen für $c(x, t)$, welche zur Lösung von Gleichung (8) benötigt werden: $c(0 \leq x \leq 1 \text{ mm}, 0) = 0$, $c(0, t) = 0,5$ und $c(1 \text{ mm}, t) = 0,5$.

Mit diesen Vorgaben sind Berechnungen der relativen Kohlenstoffkonzentrationen c für Karburierungstemperaturen $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Karburierungszeiten t durchgeführt worden (Abb. 22). Für $T = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 22b) und $t = 24 \text{ h}$ ist die Phasenverteilung unter Berücksichtigung der oben erwähnten Phasenbreiten ($0 \leq c_{Ta} < 0,3$, $0,3 \leq c_{Ta_2C} \leq 0,35$, $0,35 < c_{TaC} \leq 0,5$) exemplarisch dargestellt worden. Die errechneten Schichtdicken der einzelnen Phasen ($250 - 300 \text{ }\mu\text{m TaC}$, Ta_2C Kernphase) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem bei dieser Karburierungstemperatur und -dauer durchgeführten Experiment (Abb. 18).

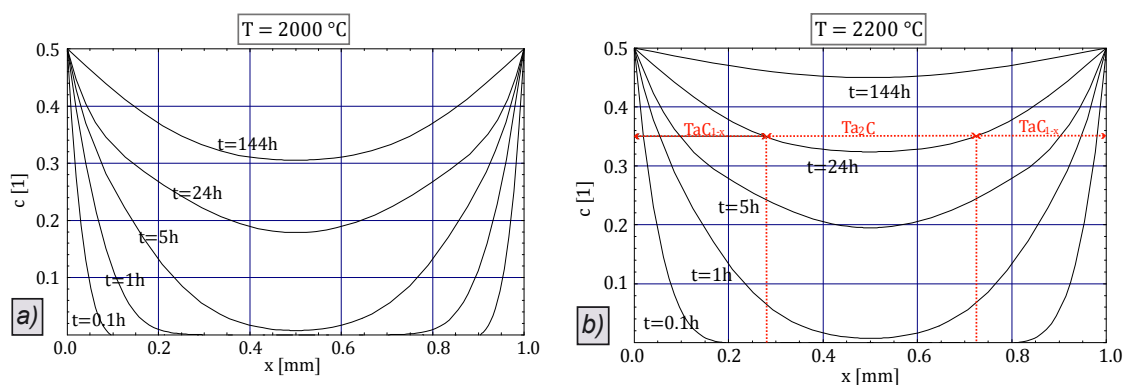


Abb. 22: Berechnungen der relativen Kohlenstoffkonzentration für 1 mm dicke Ta-Bleche bei Karburierungszeiten von 0,1 h, 1 h, 5 h, 24 h und 144 h; a) Karburierungstemperatur $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$; b) Karburierungstemperatur $T = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, die roten Linien zeigen die Phasenverteilung von TaC und Ta_2C exemplarisch bei $t = 24 \text{ h}$

Standardtiegel aus karburiertem TaC

Abb. 23 zeigt den verwendeten Standardtiegel. Der Tiegelboden wurde mittels Vakuum-Elektronenstrahlschweißen gasdicht mit dem Tiegelzylinder verbunden. Die mit Hilfe des Diffusionsmodells ermittelten Karburierungsparameter für die gewünschte Mehrschichtstruktur liegen je nach Tiegelwandstärke (1 – 3 mm) im Bereich $T = 2000 - 2200\text{ °C}$ und $t = 30 - 48\text{ h}$. Die goldene Färbung an der Oberfläche ist typisch für die TaC_x -Phase mit $x > 0,85$ [213].

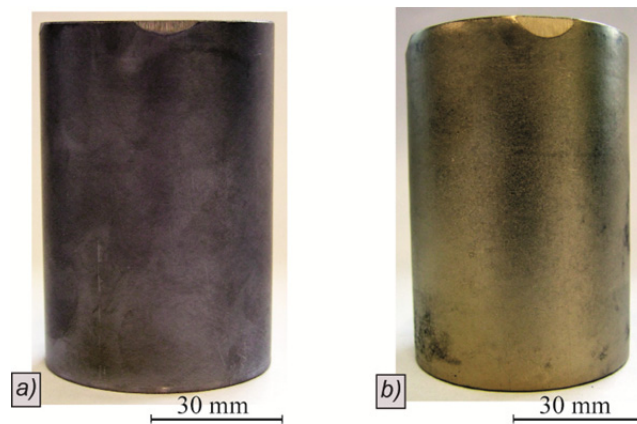


Abb. 23: Standard TaC-Tiegel aus karburiertem TaC; a) vor Karburierung (metallisches Ta); b) nach Karburierung

3.3.3.2 Tiegelherstellung aus kaltisostatisch gepressten TaC-Pulvern

Eine weitere Methode zur Herstellung von dichten TaC-Tiegeln, welche in dieser Arbeit zur Anwendung kam, ist das kaltisostatische Pressen von TaC-Pulvern mit anschließender Sinterung im Niederdruckbereich. Im ersten Schritt wurde der Grünling durch isostatisches Verpressen des TaC-Pulvers (mittlerer Partikeldurchmesser $0,88\text{ }\mu\text{m}$, Hauptverunreinigungen $0,17\text{ ma-}\% \text{ O}$, $0,1\text{ ma-}\% \text{ Nb}$ und $< 0,08\text{ ma-}\% \text{ N}$) bei einem Druck von 2000 bar und einer Haltezeit von 10 min binderfrei hergestellt. Für die erforderliche Formgebung kamen hierbei angepasste gehärtete Edelstahlkerne und PVC-Matrizen zum Einsatz. Im Folgeschritt wurden die TaC-Grünlinge in einem graphit-basierten Setup (in einem MF-Reaktor) für 8 h bei 2200 °C unter 5 mbar Stickstoffatmosphäre gesintert. Hierbei wurden Aufheiz- und Abkühlrampen von $\leq 4\text{ K/min}$ verwendet. Die so entstandenen TaC-Tiegel zeigten offene Porositäten $< 0,5\text{ }\%$ und waren damit vergleichbar zu einem patentierten Herstellungsprozess der Gruppe North Carolina State University / Hexatech [214]. Die Schrumpfungsfaktoren von Durchmesser, Höhe und Wandstärke lagen bei $21 \pm 1\text{ }\%$ (Abb. 24). Die finalen Wandstärken wurden zwischen $4 - 8\text{ mm}$ variiert.

Der genaue Sintermechanismus wurde nicht näher untersucht. Eine Erklärungsmöglichkeit für das erfolgreiche Sintern schon bei $\approx 58\%$ der Schmelztemperatur von TaC ($T_{sinter}/T_{Schmelz} = 2473K/4256K \approx 58\%$) könnte die niedriger schmelzende Restverunreinigung an $0,1\text{ ma-}\%$ Nb sein.

Der Tiegelboden und der obere Tiegelrand wurden in einem letzten Schritt planparallel geschliffen, um einen sicheren Stand im Aufbau sowie eine ebene Auflagefläche für den Tiegeldeckel zu gewährleisten.

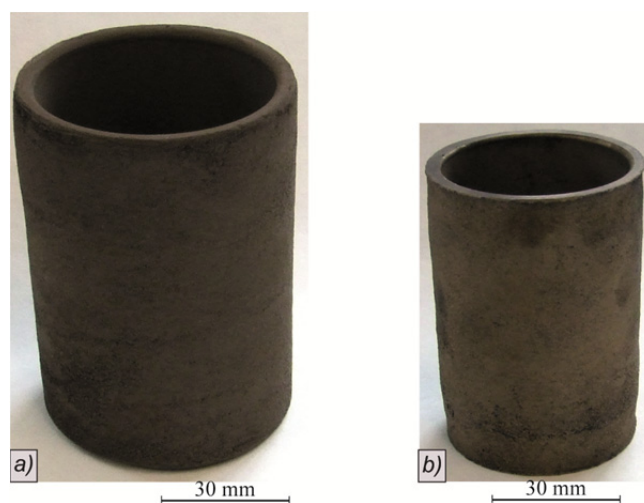


Abb. 24: Standard TaC -Tiegel aus kaltisostatisch gepressten TaC -Pulver; a) Grünling nach Pressvorgang; b) gesinterter und planparallel geschliffener Tiegel

3.3.3.3 Herstellung von TaC -Scheiben durch Heißpressen

Als Tiegeldeckel kamen uniaxial heißgepresste TaC -Scheiben zum Einsatz. Entwicklung und Fertigung wurden in Zusammenarbeit mit der Firma FCT Ingenieurkeramik GmbH realisiert. Derzeit im Einsatz befinden sich $5 - 8\text{ mm}$ dicke TaC -Scheiben, welche zwischen $2100\text{ }^{\circ}\text{C} - 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 400 bar über 75 min heißgepresst wurden. Während des Heißpressvorgangs kommt es zu einer Kornvergrößerung auf $30 - 50\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 25) bei einer ursprünglichen mittleren Korngröße des TaC -Pulvers von $0,88\text{ }\mu\text{m}$. Die Scheiben zeigten keinerlei offene und nur geringe geschlossene Porosität.

Eindeutige Vorteile des Sintermaterials gegenüber karburierten TaC -Scheiben sind die geringere Anfälligkeit gegenüber einer $Ta - Al$ -Legierungsbildung an der Oberfläche aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung ($Ta/C = 1/1$) über die gesamte Scheibendicke sowie die höhere Maßhaltigkeit, da keinerlei plastische Verformungen durch Karburierungsvorgänge auftreten.

Vorteile gegenüber kaltisostatisch gepressten TaC -Scheiben sind die geringere geschlossene Porosität, die größeren maximalen Scheibendurchmesser und die preisgünstigere Herstellung.

Optimierungsbedarf besteht hinsichtlich der derzeitigen noch beträchtlichen Kornvergrößerung, die sich negativ auf die mechanische Festigkeit auswirkt. Shvab und Egorov [215] publizierten eine Verringerung der Festigkeit von TaC -Presslingen um beinahe eine Größenordnung bei einer Zunahme der Korngröße von $0,2\ \mu m$ auf $24\ \mu m$.

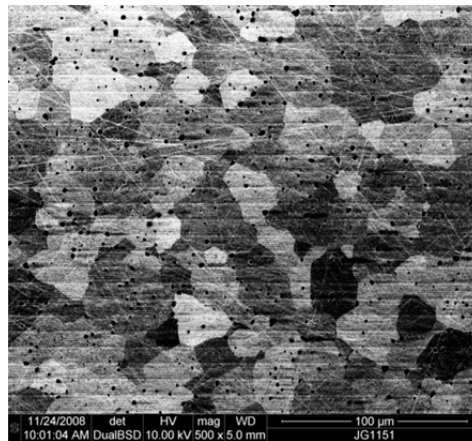


Abb. 25: Rückstreuelektronenbild einer heißgepressten TaC -Scheibe; die Korngröße beträgt $30 - 50\ \mu m$, eine geringe geschlossene Porosität ist vorhanden

Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, ist TaC die aussichtsreichste Refraktärmetallverbindung für den Einsatz als Tiegelmaterial bei der AlN-Sublimationszüchtung. Daneben gibt es eine Reihe von Faktoren, die für andere Verbindungen, wie TaN , TaB_2 , NbC und NbN sprechen:

- (i) Der Austausch von C durch N verringert die Anzahl der Matrixelementen im System Tiegel – AlN (kein C im System).
- (ii) TaB_2 ist die hochtemperaturstabilste Ta -Phase (Abb. 12).
- (iii) Der Einsatz von Nb - statt Ta -Formkörpern senkt die Materialkosten auf ca. 25 %.

3.3.4 Tantalnitrid

Trotz geringfügig schlechterer refraktärer Eigenschaften als TaC (siehe Tab. 2) bietet TaN als Nitrid den großen Vorteil, nur ein weiteres Element (Ta) im System Tiegel – AlN-Quellpulver einzubringen. Dieser Fakt minimiert potenziell die unter Züchtungsbedingungen ($> 2000\ ^\circ C$) störend auf die Tiegelstabilität und den Züchtungsprozess wirkenden möglichen Verbindungen, wie ein Vergleich von Abb. 15 und Abb. 26 zeigt. Des Weiteren ist zumindest rechnerisch die

Zerfallskurve von AlN in Anwesenheit von TaN flacher als im Falle von TaC und um rund 100 K zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 27).

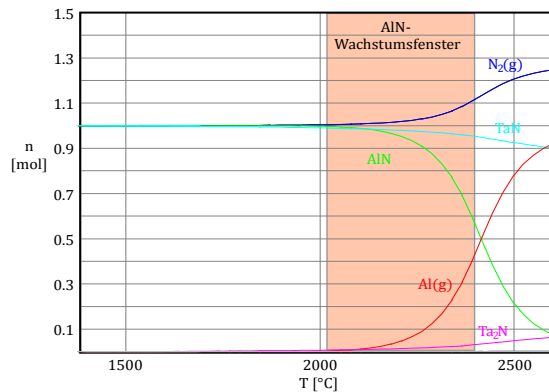


Abb. 26: Gleichgewichtsrechnungen (HSC 6.1) bei 1 bar zeigen die Stabilität von TaN im AlN -Wachstumsfenster; Inputspezies: 1 mol AlN , 1 mol TaN , 1 mol N_2

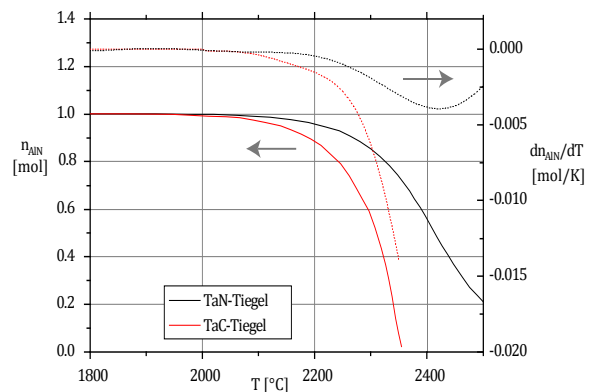


Abb. 27: Gleichgewichtsrechnungen (HSC 6.1) der AlN -Zerfallskurven und deren Anstiege in TaN - und TaC -Tiegeln bei 1 bar (Inputspezies siehe Abb. 15 und Abb. 26)

Aus folgenden Gründen kamen TaN -Tiegel bisher nicht in nennenswerten Maß zum Einsatz:

- (i) Es existieren eine Vielzahl von Verbindungen im System $Ta-N$ (neben den Mononitrid und Heminitrid) mit unbekannten Stabilitätsfenstern und Refraktäreigenschaften [187], welche von den Gleichgewichtsrechnungen aufgrund mangelnder thermodynamischer Daten nicht erfasst werden können.
- (ii) Eine Nitrierung von Ta in $N_2(g)$ -Atmosphäre, vergleichbar mit der Karburierung von Ta , scheitert in kohlenstoffhaltiger Umgebung (Graphitsuszeptor) an der Bildung von TaC aufgrund dessen höherer Stabilität bei den benötigten Temperaturen $> 1800\text{ °C}$ (siehe Abb. 12a).
- (iii) Der Einsatz von TaN unter Züchtungsbedingungen kann nicht gemeinsam mit konventionellen Graphiteinbauten stattfinden, da eine standzeitverkürzende Phasenumwandlung durch Karburierung/De-Nitrierung zu erwarten ist.

Bei einem Verzicht auf Graphiteinbauten zugunsten anderer Lösungen, z. B. metallische Strahlungsschilde, ist der Einsatz von TaN -Tiegeln jedoch eine vielversprechende Option. Vereinzelt wurden TaN Tiegel bei der AlN -Züchtung schon verwendet [146]. Die bereits erwähnte flachere Zerfallskurve des AlN und die Möglichkeit bei erhöhten Temperaturen züchten zu können, würde einerseits die Reproduzierbarkeit der Züchtungstechnologie verbessern und andererseits eine bessere Perfektion der Kristalle durch erhöhte Oberflächendiffusion erwarten lassen.

Ob alternative Wege, wie die von Terao [186] beschriebene Nitrierung von Ta mit $NH_3(g)$ bei 1100 °C ohne Anwesenheit von Graphit Teillösungen ermöglichen, konnte nicht geprüft werden. TaN ist unter den beschriebenen Bedingungen tatsächlich die im Gleichgewicht stabile Tantalphase (siehe Abb. 12a). Jedoch ist fraglich, ob mit dieser Methode eine erforderliche Mindestdicke an TaN von einigen hundert Mikrometern erreicht werden kann.

3.3.5 Niobkarbid und Niobnitrid

NbC und NbN haben im Vergleich zu TaC und TaN etwas schlechtere refraktäre Eigenschaften (siehe Tab. 2), wären aber im Falle ausreichender chemischer Widerstandsfähigkeit unter AlN-Züchtungsbedingungen aufgrund des weitaus geringeren Materialpreises von Nb im Vergleich zu Ta für eine potenzielle Kommerzialisierung des AlN-Züchtungsprozesses interessant. Zudem lässt sich NbN im Gegensatz zu TaN durch Nitrierung des Metalls in N_2 -Atmosphäre problemlos in Vorversuchen herstellen.

NbC und NbN sind durch Nitrierung und Karburierung von Nb vergleichbar mit den in Kapitel 3.3.3.1 beschriebenen Karburierungsprozess von Ta herstellbar. Die Summe der folgenden nachteiligen Faktoren ist jedoch Ursache für die Einstellung der Tiegelentwicklung aus Nb -Verbindungen:

- (i) Schichtstrukturierte Tiegel mit Nb -Kernphase zeigen beim Züchtungseinsatz mit $T > 2100\text{ °C}$ (Pyrometertemperatur) starke Verformungen, da die Maximaltemperatur im System deutlich größer als die Pyrometertemperatur sein kann und sich dann kritisch der Schmelztemperatur der Nb -Kernphase mit $T_s = 2477\text{ °C}$ nähert.
- (ii) Die Standzeit der schichtstrukturierten Tiegel auf Nb -Basis ist weitaus geringer im Vergleich zu Tiegeln aus karburiertem Ta , da aufgrund der größeren Diffusionskoeffizienten (Abb. 13) die vollständige Karburierung/Nitrierung während des Züchtungsprozesses schneller abläuft und somit der für die mechanische Stabilität benötigte metallische Kern schneller aufgebraucht ist.
- (iii) NbC und NbN zeigten schlechtere chemische Beständigkeit als TaC unter Züchtungsbedingungen. Vornehmlich am Tiegeldeckel widerstand das Tiegelmaterial dem dort kondensierenden AlN (bzw. $Al(g)$) nicht (Abb. 28).

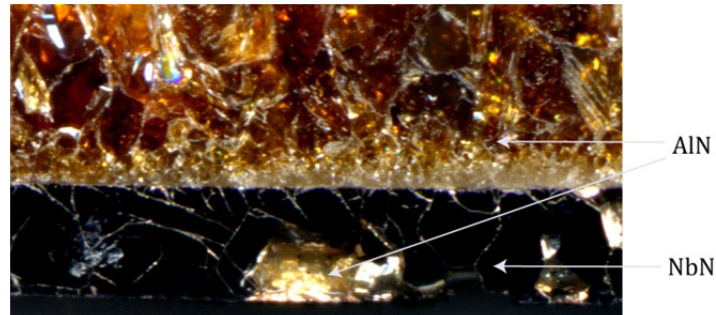


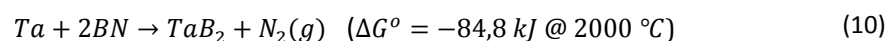
Abb. 28: Polykristalline AlN-Schicht auf NbN-Tiegeldeckel; Rissbildung im NbN mit starker AlN-Rückseitensublimation

Ein Herstellungsprozess auf Basis einer Sintertechnologie von NbC- oder NbN-Pulvern wurde bisher nicht entwickelt. Bei weiteren Materialpreissteigerungen von Ta ist ein Austausch von kaltisostatisch gepressten und anschließend gesinterten TaC-Tiegeln durch vergleichbar hergestellte NbC- oder NbN-Tiegel vorstellbar.

3.3.6 Tantalborid

TaB₂ (AlB₂-Struktur) ist im Vergleich zu TaN und TaC die hochtemperaturstabile Phase beim Vorhandensein von C, N und B (siehe Abb. 12 links) und fand daher Beachtung bei der Tiegelauswahl. Die Schmelztemperatur von TaB₂ beträgt für die AlN-Züchtung hinreichende 3200 °C [216].

TaB₂-Bleche und Tiegel wurden durch Borierung von Ta-Formkörpern hergestellt. Als Borquellmaterial diente BN-Pulver, welches mit Ta nach Reaktionsgleichung (10) zu TaB₂ reagiert.



Bei der Borierung von Ta treten große Gitterumordnungen und -aufweitungen auf, welche eine starke Verformung und Rissbildung schon bei oberflächlicher Borierung zur Folge haben (Abb. 29). Im Vergleich zur Karburierung von Ta ist die doppelte Stoffmenge an Nichtmetallatomen einzubauen (siehe auch Strukturmodelle in Abb. 20 und Abb. 30).



Abb. 29: Rissige TaB_2 -Oberfläche eines mittels BN-Pulver borierten Ta -Blechs ($T = 2000\text{ °C}$, $t = 10\text{ h}$)

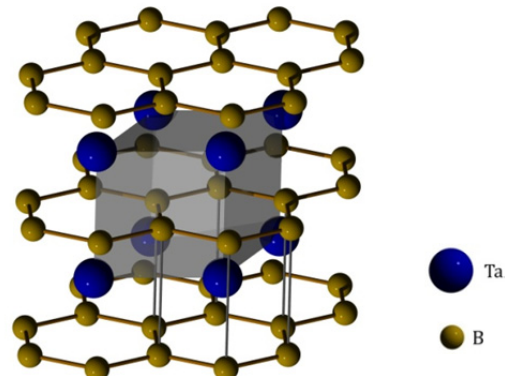


Abb. 30: Hexagonale AlB_2 Struktur von TaB_2 ; $a_{TaB_2} = 3,088\text{ Å}$, $c_{TaB_2} = 3,241\text{ Å}$ [216], $\rho_{TaB_2} = 12,60\text{ g/cm}^3$

Ein bei einem AlN-Züchtungsexperiment ($T = 2100\text{ °C}$, $p = 600\text{ mbar}$ N_2 -Atmosphäre) eingesetzter oberflächlich zu TaB_2 boriert Ta -Tiegel erwies sich als chemisch nicht hinreichend stabil, da im Züchtungssegment eine unerwünschte Schmelzphase entstand. Die mittels XRD-Analyse ermittelten Hauptverbindungen der erstarrten Schmelze sind TaB , TaO , AlN und TaN . Zusätzlich wurden noch Spuren ($< 3\%$) von AlB_{12} festgestellt. Der detektierte Sauerstoff im TaO entstammt Restsauerstoff aus dem AlN-Quellpulvermaterial.

Aufgrund des ungünstigen Borierverhaltens (Rissbildung), der ungenügenden chemischen Widerstandsfähigkeit und der geringen Aussicht auf sinnvolle Optimierungsmöglichkeiten wurde TaB_2 als Tiegelmaterial als untauglich erachtet und nicht weiter eingesetzt.

3.3.7 Wolfram

Wolframtiegel sind für die Züchtung von AlN-Volumenkristallen international am weitesten verbreitet. Die publizierten Eigenschaften von Wolfram als Tiegelmaterial können in Kapitel 3.2 nachgelesen werden. Ein entscheidender Vorteil von W -Tiegel ist die kommerzielle Verfügbarkeit großer Tiegelgeometrien (Tiegeldurchmesser $> 80\text{ mm}$), welche die gegenwärtig möglichen Abmessungen der in Kapitel 3.3.3.2 beschriebenen Herstellungsmethode für TaC -Tiegel überschreiten. Es wurden pulvermetallurgisch hergestellte W -Tiegel mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 100 mm bei der ThyssenKrupp AG erworben.

Ein grundsätzliches Problem bei der Nutzung von Wolfram in einer Graphitumgebung ist die starke Affinität zwischen Wolfram und Kohlenstoff. Das sich bei Temperaturen $> 1400\text{ °C}$ bildende Wolframkarbid (WC) [181] ist noch spröder als TaC , der Materialverbund ist gering, es neigt zu Rissbildung und dem Zerfall in Bruchstücke, und der Tiegel leidet unter einer starken

Gitteraufweitung bei der Bildung der neuen Phase. Des Weiteren ist die Diffusion des Kohlenstoffs im W um den Faktor 25 größer als im Ta ($D_{C\text{ in }W} = 4,5 * 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ @2400 °C [217], $D_{C\text{ in }Ta} = 1,8 * 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ @2400 °C [197]), was einen weitaus schnelleren Karburierungsfortschritt zur Folge hat und die Standzeit des Tiegels minimiert.

Im Folgenden werden die am IKZ maßgeblich verwendeten Tiegelmaterialeien, BN , TaC , und W , hinsichtlich ihrer Eignung für die AlN-Volumenkristallzüchtung bewertet.

3.4 Eignungstests

3.4.1 Züchtung in HPBN-Tiegeln

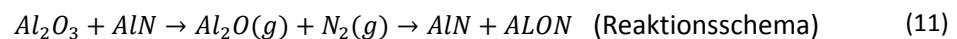
Um die Temperaturstabilität der Materialkombination unter Züchtungsbedingungen zu untersuchen, sind mit AlN-Pulver befüllte BN-Tiegel für jeweils 600 min bei 600 mbar N_2 Temperaturbelastungen von 1800 °C, 1900 °C, 2050 °C und 2250 °C unterworfen worden. In den Versuchen bis 2050 °C blieben die funktionalen Eigenschaften der eingesetzten Tiegel unverändert. Gewichtsveränderungen waren im Rahmen der Messgenauigkeit (AlN-Anhaftungen, Materialabrieb) nicht feststellbar. Eine Temperaturbelastung von 2250 °C zeigte eine Penetration des Tiegelmaterialeien. Ein Zerfall des BN-Tiegels durch den Verlust der inneren Bindung der Partikel wurde nicht beobachtet, pulverdiffraktometrische Untersuchungen (XRD) zeigen jedoch an der Tiegelaußenseite neben BN auch Al_2O_3 , AlN und B_4C (Abb. 31). Eine vollständige chemische Stabilität des Tiegels war nicht mehr gegeben. Alle weiteren Versuche fanden bei Temperaturen < 2200 °C statt.



Abb. 31: Foto eines benutzten BN-Tiegels ($T = 2250 \text{ °C}$, $p = 600 \text{ mbar } N_2$ und $t = 600 \text{ min}$)

Erste Züchtungsversuche in *HPBN*-Tiegeln mit unzureichender Quellschmelzvorbehandlung ($\approx 800 \text{ ppm O}$) zeigten eine starke *ALON*-Bildung aufgrund des zu hohen Sauerstoffanteils im Züchtungsraum. *ALON* ist die IUPAC-Sammelbezeichnung für Verbindungen im System *Al-O-N*, die in bestimmten Mischungsverhältnissen von *AlN* - Al_2O_3 existieren und in einer inversen Spinellstruktur (kubisch) kristallisieren [218].

Während des Aufheizens auf die gewünschte Züchtungstemperatur evaporieren zunächst die *ALON*-Verbindungen



Gleichgewichtsrechnungen zeigen eine *ALON*-Bildung ab $\approx 1700^\circ\text{C}$ (Abb. 32), was in guter Übereinstimmung mit eigenen Experimenten steht. Literaturangaben [96, 219], bei denen $1300 - 1500^\circ\text{C}$ als Temperaturbereich für die Entstehung von *ALON*en nachgewiesen werden, sind bei den getesteten Bedingungen zu höheren Temperaturen verschoben.

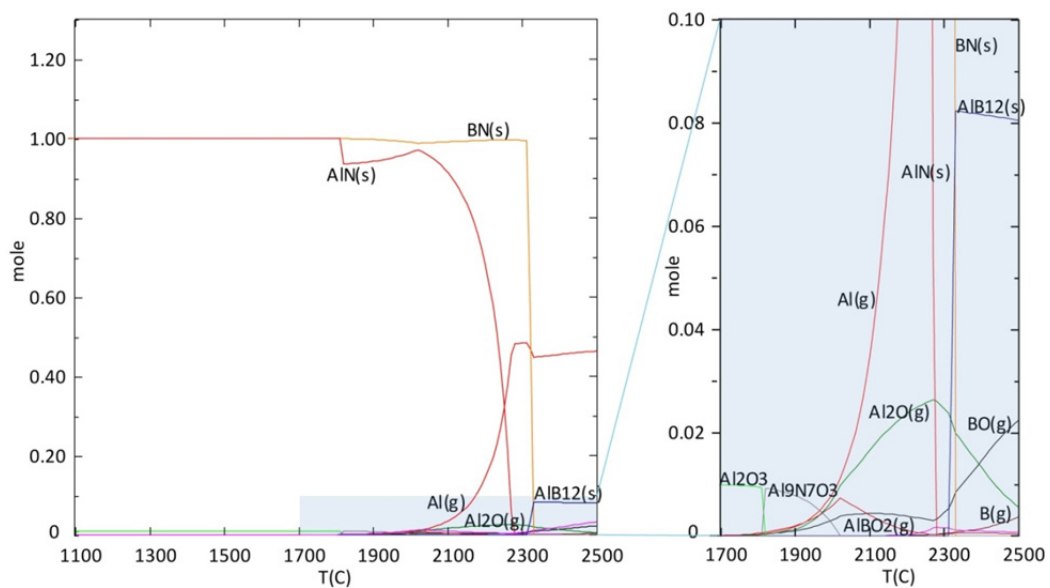


Abb. 32: Gleichgewichtsrechnung (FactSage 6.2): Input-Spezies: 1 mol *AlN*, 0,01 mol Al_2O_3 , 1 mol *BN*, 3 mol N_2

Im weiteren Versuchsverlauf und mit geringer werdendem Sauerstoffgehalt der *AlN*-Quelle vollzieht sich ein Übergang von der *ALON*- hin zur *AlN*-Sublimation, was die in Abb. 33 dargestellte Schichtstruktur erklärt. Auch die Benutzung eines Substrates als Keim ist unter diesen Bedingungen nicht sinnvoll, da dessen Bedeckung mit einer Fremdstruktur (*ALON*) großflächiges epitaktisches Ankeimen verhindert [110].

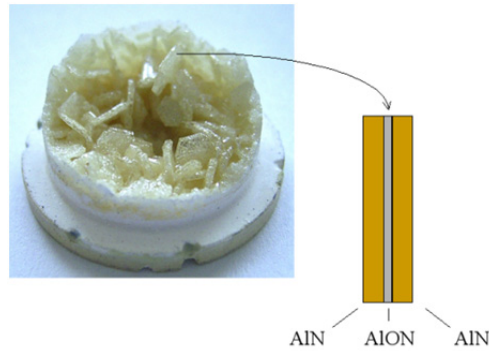


Abb. 33: „Bimetall“-förmige Abscheidung nach AlN -Sublimation mit ungereinigtem AlN -Quellpulver: AlON-Plättchen innen – AlN beidseitig außen, $T = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 600\text{ mbar } N_2$, $t = 1200\text{ min}$

Durch eine geeignete AlN -Quellpulvervorbehandlung (siehe Kapitel 4) kann der Sauerstoffgehalt auf $< 250\text{ ppm O}$ minimiert werden, was die $AlON$ -Bildung während der AlN -Züchtung in BN -Tiegeln drastisch reduziert.

Bei der keimfreien Züchtung ist die geringe Nukleationsdichte am $HPBN$ -Tiegeldeckel im Vergleich zu TaC gegeben. Züchtungsversuche bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen zeigten, dass der Kristallhabitus stark temperaturabhängig ist. Die von Epelbaum et. al [112] in Wolframtiegeln mit steigender Züchtungstemperatur erhaltene Änderung der Kristallform spontan nukleierter Kristallite von nadelförmig über prismatisch zu leicht asymmetrischen Plättchen, findet in $HPBN$ -Tiegeln nur mit Einschränkung statt. Das Nadelwachstum mit stark bevorzugter $< 11\bar{2}0 >$ -Richtung bei Temperaturen um $\cong 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie die prismatischen Kristallite bei Temperaturen um $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind auch in $HPBN$ -Tiegeln beobachtet wurden (Abb. 34a). Ab Temperaturen über $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ findet aber praktisch kein Wachstum auf $\{11\bar{2}0\}$ -Flächen mehr statt. Stattdessen dominiert die $< 0001 >$ -Richtung (Abb. 34b) in Form dünner Säulen und Nadeln. Eine Durchmesservergrößerung der wachsenden AlN -Kristalle findet nicht statt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch Li et al. [121] und Schlesser et al. [220].

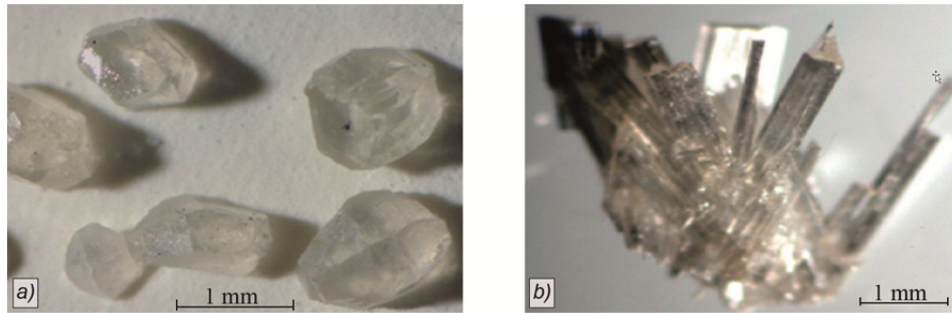


Abb. 34: Abhängigkeit der Temperatur auf den Kristallhabitus von in *BN*-Tiegeln gezüchteten AlN-Kristallen; a) isometrische AlN-Kristalle mit Abmessungen von $\approx 1\text{ mm}$ bei Wachstumstemperaturen von $2000 - 2050\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $\langle 0001 \rangle$ orientierte AlN-Nadeln bei Wachstumstemperaturen von $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ein Modell für dieses Verhalten wurde von Brenner et al. [174] publiziert. Die Autoren gehen davon aus, dass *B*-Verunreinigungen eine Verminderung der Schwoebel-Barriere verursachen, was zur Ausbildung einer glatten (0001)-Facette führt. Das Modell wird von molekularstatistischen Berechnungen unterstützt, die vorhersagen, dass *B* als substitutionelle Verunreinigung an den Stufen der (0001)-Fläche angelagert wird, was Sekundärkeimbildung verhindert und die Chemisorption von Al_2N -Spezies an Wachstumsstufen erleichtert (die *B-N*-Bindung ist $0,4\text{ eV}$ stärker als die *Al-N*-Bindung). Die Al_2N -Spezies wurden in derselben Arbeitsgruppe (neben Al_3N und Al_4N) über ein eigenes Wachstumsmodell als wachstumsbestimmende Spezies berechnet ([221, 222], Kapitel 5.1)

Eigene experimentelle Untersuchungen [173] zeigen bei Züchtungstemperaturen über $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine *BN*-Phasenbildung auf den wachsenden AlN-Kristallen, die ausschließlich auf $\{11\bar{2}0\}$ -Flächen zu beobachten ist (Abb. 35). Daraus kann geschlossen werden, dass auch die Borsegregation auf diesen Flächen dominiert. Die Borspezies reichern sich mit steigender Wachstumszeit an. Ab einer kritischen Konzentration reagieren sie mit Stickstoff zu *BN*. Diese *BN*-Keime breiten sich auf den $\{11\bar{2}0\}$ -Flächen aus und ändern ebenso wie das segregierte Bor die Diffusion von *Al*- und *N*-Adatomen an der Oberfläche. Dies führt zu einer stark reduzierten Bildungsrate von stabilen AlN-Nuclei und infolgedessen zu einer minimierten Wachstumsrate auf diesen Flächen.

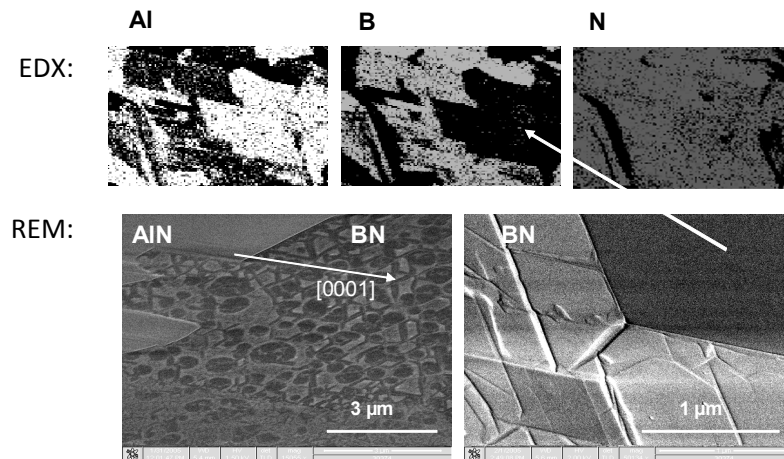


Abb. 35: $\{11\bar{2}0\}$ -Facette eines in BN -Tiegel gewachsenen AlN -Kristalls; statistisch verteiltes N und wechselseitig verteiltes Al und B : nicht komplett geschlossene BN -Schicht auf AlN

Der Transfer des BN vom Tiegel über volatile B -Spezies zum AlN -Kristall ist durch den Temperaturgradienten vom Tiegel zum wachsenden Kristall und den einhergehenden Dampfdruckunterschieden zusätzlich begünstigt.

Obwohl bei Temperaturen $\geq 2050\text{ °C}$ generell sehr anisotrope Wachstumsraten beobachtet wurden, konnten vereinzelt nicht reproduzierbar wachsende mehrere Millimeter große, nahezu isometrische AlN -Kristalle auch in BN -Tiegeln bei $\approx 2050\text{ °C}$ gezüchtet werden (Abb. 36). Der strikte Farbumschlag ist auf das N -polare (braun) bzw. Al -polare (transparent) Wachstum zurückzuführen. Ursprung des Wachstums ist eine beim Aufheizen wachsende $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Nadel, welche über die Bildung eines plättchenförmigen Habitus bei Erreichen der Wachstumstemperatur mit den unterschiedlichen Färbungen in den beiden $\langle 0001 \rangle$ -Richtungen auswächst und in einem isometrischen Habitus mündet. Ein vergleichbarer Prozess wurde von Epelbaum et al. [113] publiziert. Die Färbung hat ihre Ursache in einer Defektbande bei $\approx 2,8\text{ eV}$, deren Intensität von der Konzentration von Defekten wie V_{Al} und V_{Al-O} -Komplexen abhängt [38].

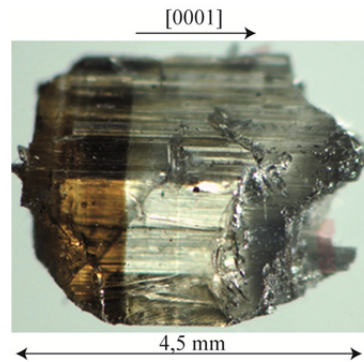


Abb. 36: keimfrei bei $T \approx 2050\text{ °C}$ gezüchteter isometrischer AlN-Kristall; brauner Abschnitt N-polar gewachsen; transparenter Abschnitt Al-polar gewachsen

Da nahezu isometrisches Wachstum, eine Grundvoraussetzung für die Züchtung von Volumenkristallen, in BN-Tiegeln nicht reproduzierbar gewährleistet war, wurde die Züchtung von AlN in BN nicht weiter verfolgt.

3.4.2 Züchtung in TaC-Tiegeln

Die karburierten TaC-Tiegel kamen standardmäßig bei dem Vorreinigen (karbothermische Reduktion) von AlN-Quellpulver und bei dem heteroepitaktischen Wachstum auf SiC zum Einsatz. Gleichgewichtsrechnungen (Abb. 15) und eigene Experimente (Kapitel 4.4, 6.2) zeigen die gute Stabilität der Tiegel unter Züchtungsbedingungen. Temperaturen bis 2200 °C (in der Quellpulverzone) sind bei geeigneter Parameterabstimmung möglich. Die Standzeit der karburierten Standardtiegel ist stark temperaturabhängig. Bei Quellpulvertemperaturen $T < 2050\text{ °C}$ werden Standzeiten $t > 1000\text{ h}$ erreicht, bei $T > 2150\text{ °C}$ sinkt die Standzeit auf $t \leq 250\text{ h}$. Lebensdauerbegrenzend wirken zwei verschiedene Faktoren:

- (i) Da Kohlenstoff von den im Züchtungsaufbau vorhandenen Graphitteilen angeboten wird, schreitet die Karburierung der Tiegelaußenseite während der Züchtung in Richtung Tiegellinneres fort. Nach einer endlichen Zeit erfolgt eine Rissbildung aufgrund zunehmender Verspannung (vgl. Abb. 21).
- (ii) Die Entkarburierung der Tiegellinnenseite unter Bildung von CO(g) bei sauerstoffverunreinigtem AlN-Quellmaterial (siehe Kapitel 4.2) und die nachfolgende, vornehmlich bei hohen Übersättigungen am Tiegeldeckel stattfindende Bildung von niedrigschmelzenden Ta - Al-Legierungen.

Die kalt-isostatisch gepressten TaC-Tiegel kamen standardmäßig beim homoepitaktischen AlN-Wachstum und (neben W-Tiegeln) bei der Züchtung freistehender AlN-Kristalle zum Einsatz. Bei

beiden Prozessen sind Temperaturen in der Quellpulverzone $> 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nötig, welche bei karburierten TaC -Tiegeln zu einer schnellen Entkarburierung führen würden. Die chemische Stabilität der kaltisostatisch gepressten TaC -Tiegel hingegen war unter Züchtungsbedingungen bis $\approx 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Die Standzeiten der Tiegel lagen zwischen $500 - 1000\text{ h}$. Lebensdauerbegrenzend sind Spannungsrisse, welche durch die Aufheiz-/ Abkühlvorgänge entstanden.

Als Tiegeldeckel und Keimhalter wurden in allen Prozessen (Vorreinigung, Heteroepitaxie, Homoepitaxie, Züchtung freistehender AlN-Kristalle) uniaxial heißgepresste TaC -Scheiben verwendet. Deren Standzeit hängt stark von den abgeschiedenen AlN-Schichtdicken ab. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{TaC} = 6,3 * 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [181], $\alpha_{AlN \parallel a} = 4,15 * 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [223]) kann es in den TaC -Scheiben zur Rissbildung während des Abkühlvorgangs kommen. Um eine Erhöhung der Festigkeit und damit Verringerung der Rissanfälligkeit beim Abkühlvorgang des Züchtungsprozesses zu erreichen, ist die Entwicklung feinkörnigerer TaC -Gefüge erforderlich. Möglichkeiten bestehen hierbei durch Anpassung der Prozessparameter beim Heißpressen sowie die Wahl geeigneter kornwachstumshemmender und spannungskompensierender Additive. Derzeit sind noch ohne größere Optimierungsexperimente TaC -Scheibendicken von $> 7\text{ mm}$ für zuverlässiges rissfreies Abkühlen nötig.

3.4.3 Züchtung in W-Tiegeln

Zunächst wurden W-Tiegel nur in kohlenstofffreier Umgebung verwendet. Inzwischen ist auch der Einsatz in einer kohlenstoffhaltigen Umgebung realisiert worden. Vorteilhaft hat sich erwiesen, dass bei Temperaturen bis zu $2250\text{ }^{\circ}\text{C}$ W und TaC stabil nebeneinander koexistieren und nicht miteinander chemisch reagieren. So konnte durch die Verwendung von TaC -Tiegelkomponenten, welche den direkten Kontakt von W und Graphit unterbinden, die Wolframkarburierung verringert werden [224].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden W-Tiegel (neben gesinterten TaC -Tiegeln) für die Züchtung freistehender AlN-Kristalle eingesetzt. Die Standzeiten der W-Tiegel liegen bei $\approx 200\text{ h}$.

3.5 Resümee

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Eignung von BN , TaC , TaN , NbC , NbN und TaB_2 als mögliche Tiegelmaterialeien für die AlN-Sublimationszüchtung untersucht. TaC erwies sich aufgrund der besten chemischen Stabilität unter den untersuchten Materialen, guter Herstellbar-

keit durch Karburierung von *Ta*-Bleichen, kaltisostatisches Pressen und uniaxiales Heisspressen von *TaC*-Pulvern als das geeignetste Tiegelmaterial.

Parallel zu den *TaC*-Tiegelmaterialentwicklungen wurden erste *AlN*-Züchtungsversuche in *HPBN*-Tiegeln durchgeführt, welche sich durch kommerzielle Verfügbarkeit, flexible Geometriegestaltung und gute Bearbeitbarkeit auszeichnen. Nach erfolgreicher *TaC*-Tiegelentwicklung erwiesen sich die *HPBN*-Tiegel hinsichtlich der Temperaturstabilität unterlegen und wurden durch *TaC*-Tiegel ersetzt.

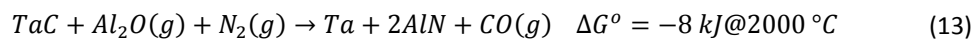
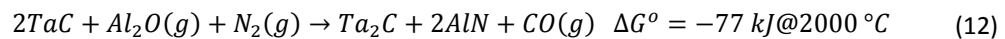
Für die Quellpulverreinigung und das heteroepitaktische Wachstum auf *SiC* wurden standardmäßig schichtstrukturierte karburierte *TaC*-Tiegel verwendet, welche eine hohe Flexibilität in Größe und Geometrie bieten, aber auf Temperaturen $< 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ beschränkt sind.

Bei der Züchtung freistehender *AlN*-Kristalle und beim homoepitaktischen *AlN*-Wachstum kamen standardmäßig kaltisostatisch gepresste und im Niederdruck gesinterte *TaC*-Tiegel zum Einsatz, die reproduzierbar bis $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet wurden. Tiegeldeckel und Keimhalter bestanden ausnahmslos aus uniaxial heißgepressten *TaC*-Scheiben. Parallel wurden erste erfolgreiche Versuche zur Züchtung freistehender *AlN*-Kristalle in *W*-Tiegeln mit einem (zum Erhalt der metallischen *W*-Phase) angepassten Graphitsetup durchgeführt.

4 AlN-Quellmaterialvorbehandlungen

4.1 Überblick

Eines der größten Probleme auf dem Weg zu qualitativ hochwertigen AlN-Volumenkristallen ist die große Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff und die damit verbundenen hohen Sauerstoffkonzentrationen im System Quellpulver-Tiegel- AlN-Kristall. Sauerstoff kann tetraedrisch koordiniert bis zu Konzentrationen von $10^{21} \text{ O-Atome/cm}^3$ unter Bildung einer festen Lösung in AlN eingebaut werden [225]. Bei größeren Sauerstoffkonzentrationen bilden sich Al_2O_3 -Einschlüsse, bei denen die Al^{3+} -Ionen oktaedrisch von den O^{2-} -Ionen umgeben sind [225, 226]. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird die Bildung von Al-Vakanzen [227] gefördert, welche bei hohen Konzentrationen für die Entstehung von Stapelfehlern und Inversionsdomänen verantwortlich sein können [228]. Sauerstoff hat einen negativen Einfluss auf die optische Absorption (O bildet tiefe Donatoren im AlN [229, 230]) sowie auf die thermische Leitfähigkeit (O-induzierte Defekte sind Streuzentren für Phononen [228, 231]) und der Züchtungsprozess wird durch verschiedene Effekte stark behindert. So kann in BN- und W-Tiegeln eine ALON-Bildung (Verbindungsgruppe mit inverser Spinellstruktur) beobachtet werden, welche schon ab 1700°C entsteht und das Substrat bedeckt (siehe Kapitel 3.4.1). Außerdem werden TaC-Tiegel entsprechend den Reaktionsgleichungen



durch die AlN-Sublimation angegriffen. Des Weiteren könnte bei der Benutzung von AlN als Substrat die Abgabe von Sauerstoff an die epitaktisch aufgewachsene Schicht die elektrischen Eigenschaften störend beeinflussen.

Der Sauerstoffgehalt im PVT-Züchtungsaufbau muss daher auf ein Minimum reduziert werden. Maßgeblich ist die Verwendung von ultrareinem Stickstoff (99,9995 vol-%) und sauerstofffreien Tiegelbestandteilen. Das Hauptaugenmerk gilt dann dem AlN-Quellpulver als größte Sauerstoffquelle. AlN-Pulver kommerzieller Anbieter haben selbst in der reinsten Qualität noch einen Sauerstoffgehalt von ca. 0,5 - 1,5 ma-%. Die eigene Synthese von AlN-Pulvern wurde als zu aufwendig bewertet. Ein Überblick über die Synthesemöglichkeiten wird in einem Review von Haussonne [232] gegeben.

Der Großteil des Sauerstoffs der einzelnen AlN-Körner befindet sich als Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ an deren Oberfläche [233]. Versuche auf reinen AlN-Oberflächen an Luft haben gezeigt, wie schnell

sich die Oxidierung der AlN-Oberfläche vollzieht. Es wurden Al_2O_3 -Schichtdicken von 2 - 3 nm nach wenigen Minuten [234] und 10 nm Dicke nach einem Tag [77] gemessen. Mit

$$x_O = \frac{M_O}{M_{Al_2O_3}} * \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{Al_2O_3} + m_{AlN}} \quad (14)$$

und unter der stark vereinfachten Annahme von kugelförmigen, porenfreien AlN-Körnern mit einer gleichmäßig dicken Al_2O_3 -Deckschicht gilt der Zusammenhang:

$$x_O = 0,471 \frac{\rho_{Al_2O_3} * \left((D_{AlN} + 2 * d_{Al_2O_3})^3 - D_{AlN}^3 \right)}{\rho_{Al_2O_3} * \left((D_{AlN} + 2 * d_{Al_2O_3})^3 - D_{AlN}^3 \right) + \rho_{AlN} * D_{AlN}^3} \quad (15)$$

mit x_O - Masseanteil Sauerstoff, M_O - molare Masse von Sauerstoff, $M_{Al_2O_3}$ - molare Masse von Al_2O_3 , m_{AlN} - Masse von AlN, $m_{Al_2O_3}$ - Masse von Al_2O_3 , D_{AlN} - Korndurchmesser des reinen AlN, $d_{Al_2O_3}$ -Schichtdicke des Al_2O_3 .

Abb. 37 stellt den Zusammenhang $x_O = f(D_{AlN})$ für verschiedene Schichtdicken $d_{Al_2O_3}$ (aus Gleichung (15)) dar und zeigt die dramatisch hohen Sauerstoffanteile bei kleinen AlN-Körnern. Es ist daher angebracht, möglichst grobkörniges AlN-Ausgangsmaterial für die Züchtung zu benutzen. Außerdem sind eine zeitnahe Vorbehandlung des Quellpulvers zur Sauerstoffreduktion und eine Lagerung des pulverförmigen AlN unter Schutzgas unerlässlich.

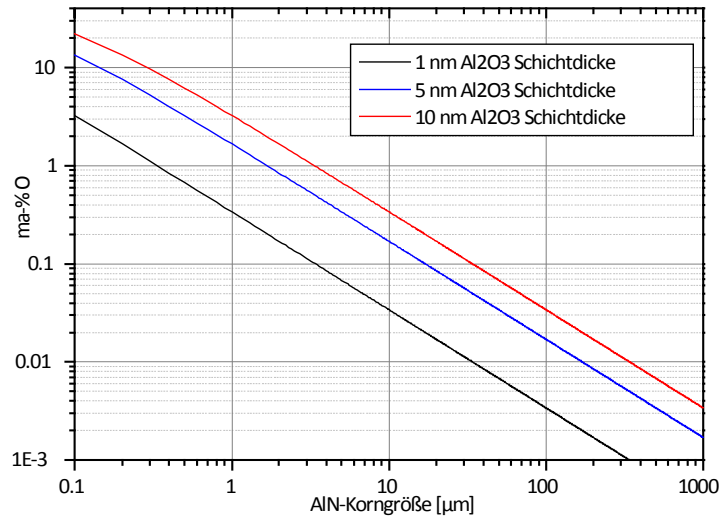
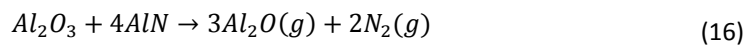


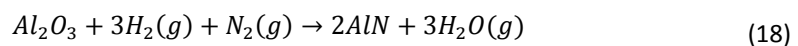
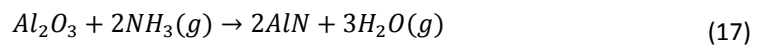
Abb. 37: Masseprozent Sauerstoff bei kugelförmigen AlN -Körner mit Al_2O_3 -Deckschicht in Abhängigkeit der AlN -Korngröße für verschiedene Al_2O_3 -Schichtdicken

Es wird nur das reine Al_2O_3 betrachtet, nicht die weniger stabilen Hydroxide oder Oxynitride AlO_xN_y , welche ebenfalls auf AlN -Pulveroberflächen nachgewiesen wurden [233], aber beim Erhitzen noch vor der Umwandlung in volatile sauerstoffhaltige Phasen und in das stabile Al_2O_3 umgewandelt werden. Die zur Verfügung stehenden Wege der Reduktion von Al_2O_3 sind in Abb. 38 als Plot der jeweiligen logarithmierten Gleichgewichtskonstante über der Temperatur dargestellt. Die Reduktionsmöglichkeiten sind:

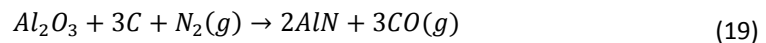
- (i) Kornvergrößerung durch Sintern unter gleichzeitiger Bildung von $Al_2O(g)$



- (ii) Reduktion mit $NH_3(g)$ oder $H_2(g)$ unter Bildung von $H_2O(g)$



- (iii) karbothermische Reduktion mit Bildung von $CO(g)$



Durch gezieltes Stören des Gleichgewichts durch Abführen der volatilen Reaktionsprodukte ist eine Verschiebung der Reaktion in Richtung der Reaktionsprodukte erreichbar, was bei Reinheitsanforderungen im ppm Bereich notwendig sein dürfte und die benötigten Reaktionstemperaturen verringert. Des Weiteren erfolgt bei allen aufgeführten Reaktionen durch den Temperaturvorgang eine Kornvergrößerung und damit einhergehend eine Oberflächenreduzierung

($\sim(D_{nachher}^2 - D_{vorher}^2)$ bei kugelförmigen porenfreien Körnern). Dem können allerdings die in Gleichgewichtsrechnungen allgemein nicht beachteten möglichen kinetischen Einflüsse der Reaktionen entgegenstehen.

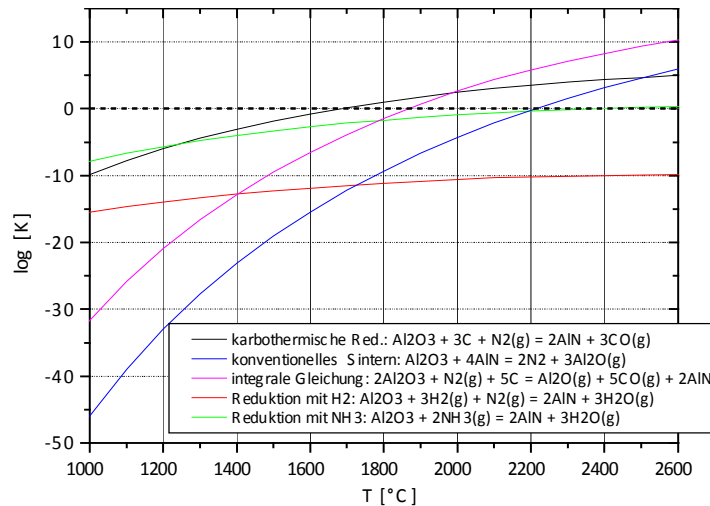


Abb. 38: Möglichkeiten der Reduktion von Al_2O_3 ;
 $\log(K) > 0 \rightarrow$ Gleichgewicht liegt auf Seiten der Reaktionsprodukte

Die meist verwendete Vorbehandlungsmethode bei der AlN-Züchtung ist das konventionelle Sintern [32, 110, 116, 177, 235]. Die neben dem Kornwachstum auftretende chemische Reaktion (Gleichung (16)) läuft im Gleichgewicht erst ab 2200 °C spontan in Richtung der Reaktionsprodukte ab ($\log(K) > 0$ in Abb. 38). Unter Zugabe definierter Mengen Kohlenstoff kann diese Übergangstemperatur unter Ausnutzung der karbothermischen Reduktion (Gleichung (19)) auf ca. 1700 °C gesenkt werden. Bei der Reaktion mit $NH_3(g)$ als Reduktionsmittel von Al_2O_3 ist $\log(K)$ über einem breiten Temperaturbereich nur leicht negativ (Gleichung (17)), so dass die gewünschte Reduktionswirkung nur über große Gasflüsse mit kontinuierlicher Abführung der Reaktionsprodukte erzielt werden kann. Einzig die Reduktion mit $H_2(g)$ ist mit $\log(K) \leq -10$ im nutzbaren Temperaturbereich $T \leq 2200$ °C nicht geeignet (Gleichung (18)).

Es sei noch erwähnt, dass durch alle hier aufgezählten Tempermethoden auch andere Verunreinigungen des Quellpulvers (wie C und Si) minimiert werden [236], welche aber schon einen weitaus geringeren Ausgangsanteil besitzen und weniger fest gebunden sind als Sauerstoff. Quellmaterialqualitäten mit < 100 ppm Sauerstoff wurden bereits publiziert [95, 175]. Die Sauerstoffwerte in den AlN-Volumenkristallen liegen in der Größenordnung von 10^{19} O-Atome / cm^3 [110, 237] bis zu Werten $< 10^{18}$ O-Atome / cm^3 für sehr hochreine Kristalle [6].

Das vom Verfasser für die Untersuchungen verwendete AlN -Pulver stammt von der Firma H. C. Starck. Es werden $\leq 1 \text{ ma-\%}$ Sauerstoff und $\leq 0,1 \text{ ma-\%}$ Kohlenstoff als Hauptverunreinigungen im Auslieferungszustand angegeben. Die spezifische Oberfläche ist mit $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ beziffert, eigene 7-Punkt BET-Analysen zeigen einen Durchschnittswert von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2 Sintern

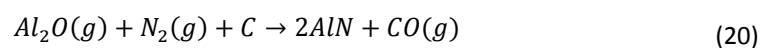
Die vordergründige Zielstellung des Sinterns ist die Sauerstoffreduktion. Dem liegen zwei Effekte zugrunde:

- (i) der physikalische Effekt der Kornvergrößerung und damit der Verbesserung des Volumen-/Oberflächenverhältnisses
- (ii) die chemische Reaktion unter Bildung von $Al_2O(g)$ (Gleichung (16)). Die volatilen Spezies können den Tiegel verlassen und verdünnen sich im N_2 -Hintergrundgasfluss.

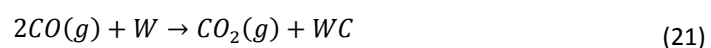
Die Sinterversuche wurden in einem HF-Reaktor bei $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ unter $600 \text{ mbar } N_2$ -Atmosphäre in BN -Tiegeln durchgeführt. Höhere Temperaturen sind wegen des zu hohen Bor-Dampfdruckes nicht möglich (siehe Kapitel 3.4.1).

Karburisierte oder gesinterte TaC -Tiegel wurden nicht eingesetzt, da die anfänglich hohen Sauerstoffkonzentrationen des Quellpulvers und die dadurch stattfindende Entkarburierung des TaC -Tiegels (siehe Gleichung (12) und (13)) die Lebensdauer der Tiegel drastisch verringert.

Auch W -Tiegel wurden nicht verwendet, da Vorversuche eine sehr schnelle Tiegeldegradation zeigten. Das bei der Sinterung entstehende $Al_2O(g)$ verlässt größtenteils den Tiegel und reagiert mit dem Graphitsetup:



Das dabei freiwerdende $CO(g)$ ist die Kohlenstoffquelle für die Karburierung und damit Degradation des W -Tiegels:



Für die Sinterversuche in BN -Tiegeln wurde eine Induktorposition gewählt, die einen möglichst isothermen Zustand über die gesamte Tiegellänge gewährleistet, um die Übersättigung

am Tiegeldeckel und den axialen Massetransport von AlN zu minimieren. Der Sauerstoffgehalt konnte während einer Sinterzeit von 96 h von ursprünglich 1,0 $ma\%$ auf bis zu 0,076 $ma\%$ gesenkt werden (ermittelt mit Trägergasheißeextraktionsmethode). Der Kohlenstoffgehalt reduzierte sich von 0,1 auf 0,014 $ma\%$. Die spezifische Oberfläche sank von ursprünglich 1,3 m^2/g auf 0,17 m^2/g (7-Punkt BET-Analyse). Eine dementsprechende Kornvergrößerung ist in Abb. 39 zu erkennen.

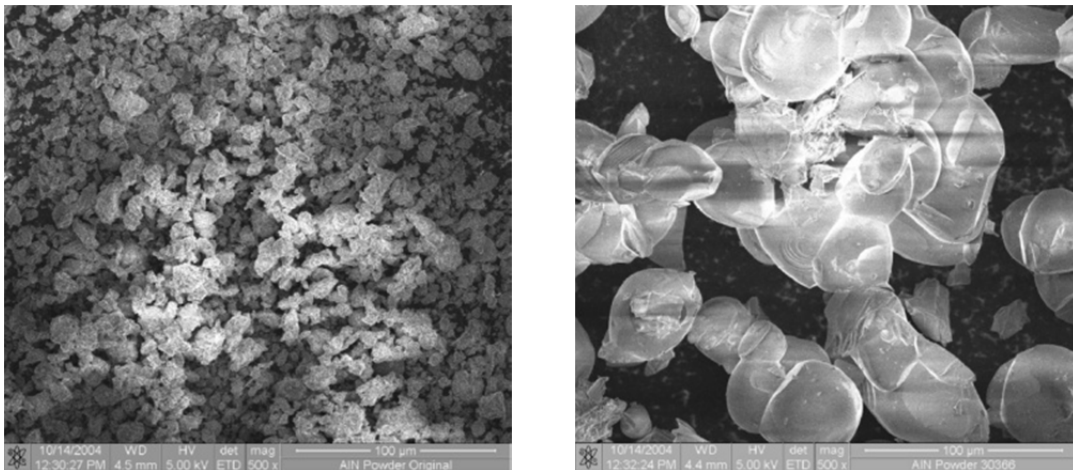


Abb. 39: SEM-Aufnahmen; **links**: unbehandeltes AlN -Pulver (mittlerer Korndurchmesser $\sim 3 \mu m$); **rechts**: AlN -Pulver nach 48 h Sinterung bei 1900 °C (mittlerer Korndurchmesser $\sim 50 \mu m$)

Vergleichbare und teilweise auch bessere Reinigungseffekte werden durch Umsublimieren des sauerstoffbelasteten Quellpulvers bei $T > 2000 \text{ °C}$ zu einem massiven Körper erreicht [112, 177]. Nachteilig ist allerdings, dass die Schüttfähigkeit verloren geht. Außerdem ist in dem hier gewählten Aufbau der Verschleiß der bei diesen Temperaturen benötigten TaC -Tiegeln sowie der Graphiteinbauten und der Isolierung aufgrund hoher Masseverluste der Quelle zu groß, so dass diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

4.3 Reduktion mit Ammoniak

Größter Vorteil der Nutzung von Ammoniak zur Reduktion von Al_2O_3 ist, dass durch diese Methode im Gegensatz zur Kohlenstoffzumischung bei der karbothermischen Reduktion keine neuen Verunreinigungen eingetragen werden. Wie in Abb. 38 dargestellt, ist $\log(K_p)$ der Reaktionsgleichung (17) im praktisch nutzbaren Temperaturbereich $T \leq 2200 \text{ °C}$ schwach negativ, eine kontinuierlich ablaufende Reaktion zu den Reaktionsprodukten AlN und $H_2O(g)$ ist nur durch stetiges Abführen des volatilen $H_2O(g)$ gewährleistet.

Detailliertere Aussagen über die Thermodynamik der Reaktion (17) sind bei Betrachtung des Massenwirkungsgesetzes möglich:

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^3}{p_{NH_3}^2} \quad (22)$$

Einschränkende Annahmen für Gleichung (22) als Massenwirkungsgesetz für Reaktion (17) sind das Vorhandensein reiner fester Phasen AlN und Al_2O_3 mit den Aktivitäten $a = 1$ und die Nichtberücksichtigung der thermischen Dissoziation von Wasser. Des Weiteren ist der Zerfall von $NH_3(g)$ in $N_2(g)$ und $H_2(g)$ vor dem Erreichen des Al_2O_3 nicht in Betracht gezogen. Dies kann durch direktes Erhitzen der Substanz mittels einer Mikrowelle optimal realisiert werden, da hier die Ofeneinbauten und Gaszuführungen weitaus kälter als der Reaktand sind. Somit sind weitaus höhere Temperaturen des Reaktanden ohne vorzeitigen $NH_3(g)$ -Zerfall realisierbar, als dies in konventionell erhitzten Rezipienten (wie beispielsweise von Slack et. al [77] publiziert) möglich wäre.

Unter diesen Vorbedingungen können thermodynamische Rechnungen Auskunft darüber liefern, wie sich Änderungen in den experimentell steuerbaren Variablen, Temperatur T , Gesamtdruck p_{tot} und der Ammoniak-Einspeisedruck p_{NH_3} , auf die Bildung von AlN im thermodynamischen Gleichgewicht auswirken. Da die Bildung von AlN unmittelbar mit der von $H_2O(g)$ korreliert (Reaktion (17), 2 mol AlN entsprechen 3 mol $H_2O(g)$), kann die AlN -Bildung auch über die $H_2O(g)$ -Bildung erfasst werden. Mit

$$p_{tot} = p_{NH_3} + p_{H_2O} \quad (23)$$

und Gleichung (22) ergibt sich

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^3}{(p_{tot} - p_{H_2O})^2} \quad (24)$$

Eine einfache Umformung von Gleichung (24) führt zu

$$p_{H_2O}^3 - K_p p_{H_2O}^2 + 2K_p p_{tot} p_{H_2O} - K_p p_{tot}^2 = 0 \quad (25)$$

mit der einzig reellen Lösung von $p_{H_2O} = f(p_{tot}, K_p)$

$$p_{H_2O} = \frac{K_p}{3} - \frac{\sqrt[3]{2}(6K_p p_{tot} - K_p^2)}{3\sqrt[3]{2}} + \frac{1}{3\sqrt[3]{2}} \Psi \quad (26)$$

mit

$$\Psi = \sqrt[3]{2K_p^3 - 18K_p^2 p_{tot} + 27K_p p_{tot}^2 + 3\sqrt{3} \sqrt{27K_p^2 p_{tot}^4 - 4K_p^3 p_{tot}^3}} \quad (27)$$

$K_p = f(T)$ wurde unter Zuhilfenahme der Software HSC 6.1 für den relevanten Temperaturbereich berechnet und mit der Funktion

$$K_p = 2,974 * 10^{-9} T^3 - 1,4874 * 10^{-5} T^2 + 97422,4838 * 10^{-2} T - 13,8449 \quad (28)$$

approximiert ($R^2 = 0,9998$), so dass durch Einsetzen von Gleichung (28) in Gleichung (26) $p_{H_2O} = f(p_{tot}, T)$ dargestellt werden kann. Der Konturplot in Abb. 40 zeigt, dass die Absolutwerte von p_{H_2O} mit steigender Temperatur T und mit steigendem Gesamtdruck p_{tot} zunehmen. Durch Umrechnung von p_{H_2O} in x_{AlN} (Stoffmengenanteil von AlN) über

$$x_{AlN} = \frac{2}{3} x_{H_2O} = \frac{2 p_{H_2O}}{3 p_{tot}} \quad (29)$$

ist auch die Berechnung von $x_{AlN} = f(p_{tot}, T)$ möglich (Abb. 41). Die größten Werte für x_{AlN} werden bei niedrigem Gesamtdruck und hohen Temperaturen erzielt.

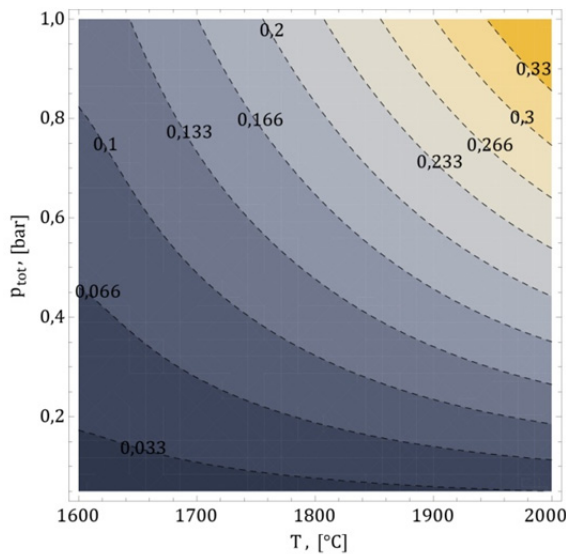


Abb. 40: Konturplot von $p_{H_2O} = f(p_{tot}, T)$ für die Reaktion $Al_2O_3 + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlN + 3H_2O(g)$; die Konturlinien entsprechen Isobaren p_{H_2O} ; die dazugehörigen Drücke sind in bar angegeben;

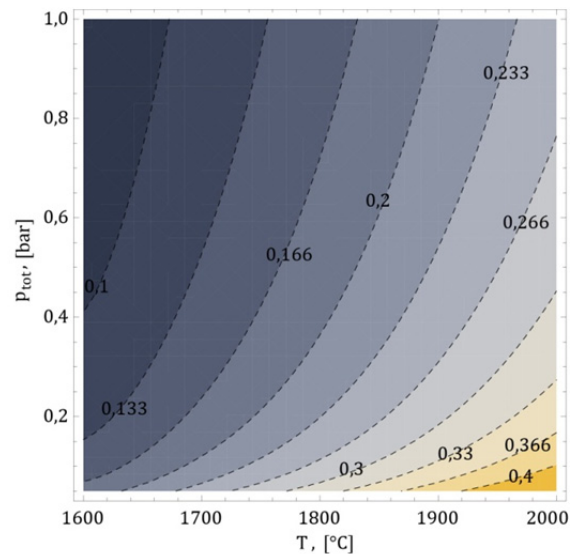


Abb. 41: Konturplot von $x_{AlN} = f(p_{tot}, T)$ für die Reaktion $Al_2O_3 + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlN + 3H_2O(g)$; die Konturlinien entsprechen konstanten Stoffmengenanteilen x_{AlN}

Die diametralen Verläufe von $p_{H_2O} = f(p_{tot})$ und $x_{AlN} = f(p_{tot})$ sind in dem negativen Anstieg von $p_{H_2O}/p_{tot} = f(p_{tot})$ begründet (Abb. 42).

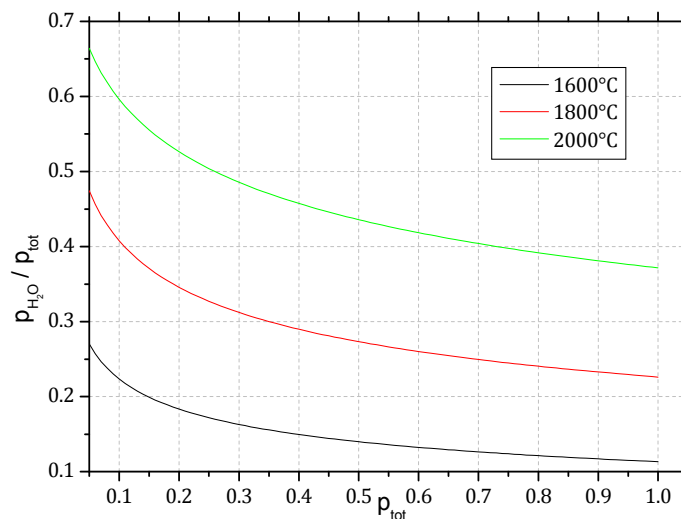


Abb. 42: $p_{H_2O}/p_{tot} = f(p_{tot})$ bei $T = 1600, 1800, 2000$ °C für die Reaktion $Al_2O_3 + 2NH_3(g) \rightarrow 2AlN + 3H_2O(g)$

Die Schlussfolgerung aus Abb. 40 - Abb. 42 sind

- (i) Höhere Temperaturen steigern sowohl p_{H_2O} als auch x_{AlN} .
- (ii) Ein hoher Gesamtdruck p_{tot} führt zu einem schlechteren Umsatz von $NH_3(g)$, aber zu höheren Absolutwerten von AlN (n_{AlN}).

- (iii) Ein niedriger Gesamtdruck p_{tot} führt zu einem besseren Umsatz von $NH_3(g)$, aber geringer Ausbeute an AlN .

Sinnvoll erscheint eine Druckänderung während des Versuchs. Beginnend mit hohen Drücken kann eine Grobreinigung erreicht werden. Daran anschließend kann mit geringerem Druck und gutem $NH_3(g)$ -Umsatz eine Feinreinigung durchgeführt werden. Experimentelle Ergebnisse und genaue Parameterabstimmung für die Temperatur, den Gesamtdruck sowie die NH_3 -Flussmenge werden erst zukünftige Messungen in einer schon konzipierten Mikrowellensinteranlage liefern können. Die Nutzbarkeit einer Mikrowellenerhitzung und -sinterung von AlN ist mehrfach publiziert [238-240]. Zusätzliches Potential bietet die Mikrowellenanregung der polaren $NH_3(g)$ -Moleküle mit Bildung von Amiden $NH_2^{-1}(g)$ und Imiden $NH_1^{-2}(g)$ [241, 242], welche in diesen thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen unberücksichtigt blieb. Ebenso unberücksichtigt blieb die Störung des Gleichgewichts durch kontinuierliche Gasabfuhr. Beide Punkte begünstigen die Reduktion von Al_2O_3 im Vergleich zum reinen Gleichgewichtsfall. Deziert vermieden werden muss ein merklicher Zerfall des $NH_3(g)$ in $N_2(g)$ und $H_2(g)$ vor Erreichen des Al_2O_3 , da die Reduktion mit $H_2(g)$ (Gleichung (18)) mit $\log(K) \leq -10$ im gesamten betrachteten Temperaturbereich (Abb. 38) nur in vernachlässigbar geringem Maße stattfinden wird.

4.4 Karbothermische Reduktion

Metalloxide M_xO_y können durch die Zugabe von Kohlenstoff zum Metall reduziert werden, wenn die Gibbssche Energie

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

für die Reaktion

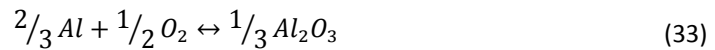


niedrigere Werte als für die Reaktion



besitzt. Die Darstellung der Gibbsschen Energien ΔG° über der Temperatur wird als Ellingham-Diagramm bezeichnet.

Bei der Reaktion (31) erfolgt eine Nettogaszunahme und damit eine starke Erhöhung der Entropie (ΔS°) mit ansteigender Temperatur. Dies ist die Ursache für den negativen Anstieg von $\Delta G^\circ = f(T)$ und die Wirksamkeit von Kohlenstoff als starkes Reduktionsmittel. In Abb. 43 rechts sind die Gibbsschen Energien der Reaktion (31) sowie der Reaktionen



abgebildet. Die Reaktionen sind jeweils auf die Nichtmetalle (O, N, C,) normiert, so dass Werte der Gibbsschen Energien nur zwischen den jeweiligen Oxiden, Nitriden oder Karbiden ohne Umrechnungsfaktor verglichen werden können. Sollen innerhalb der Verbindungen mit dem gleichen Metall Vergleiche angestellt werden, müssen die abgelesenen Werte noch auf eine konstante Metallstöchiometrie normiert werden. Für einen quantitativen Vergleich von typischen Al-Verbindungen, wie AlN, Al_4C_3 und Al_2O_3 müssen die in Abb. 43 abgelesenen ΔG -Werte von Al_4C_3 mit 3/4 und von Al_2O_3 mit 3/2 multipliziert werden.

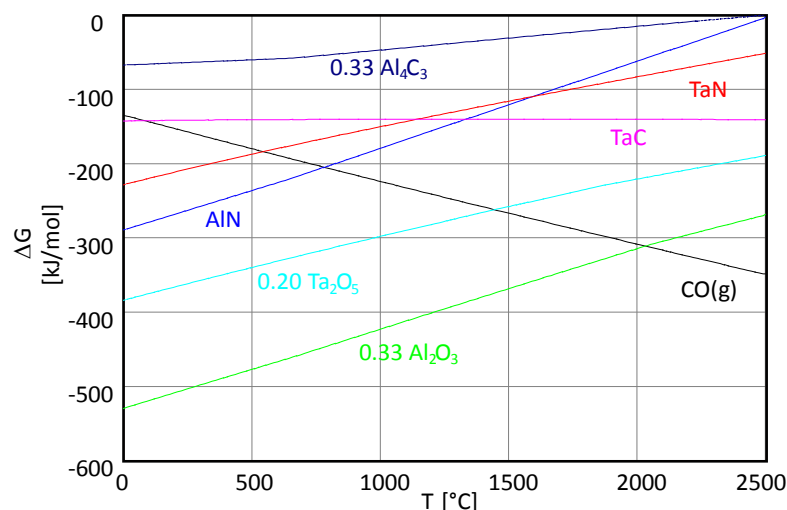


Abb. 43: Ellingham-Diagramm für ausgewählte Oxide, Nitride und Carbide¹ :
ab ca. 2000 °C wird Al_2O_3 durch C unter Bildung von $CO(g)$ zu $Al(l)$ reduziert,
Ta entsteht schon ab ca. 1450 °C aus Ta_2O_5

¹ Die dargestellten Nitride (AlN, TaN) und Carbide (Al_4C_3) können nicht durch C unter Bildung von $CO(g)$ reduziert werden. Deren Darstellung in Abb. 43 ist nur zur Verdeutlichung der geringeren Stabilitäten gegenüber den Oxiden erfolgt.

Wichtigste Aussage für die Reduktion von Al_2O_3 ist, dass ab ca. 2000 °C Al_2O_3 durch Kohlenstoff unter Bildung von $CO(g)$ zu $Al(l)$ spontan reduziert werden kann, da ab $T > 2000$ °C $\Delta G_{1/3 Al_2O_3} > \Delta G_{CO}$ ist. Die sehr hohe Stabilität von Al_2O_3 wird im Vergleich mit den Gibbsschen Energien der anderen dargestellten Verbindungen deutlich.

Die unterschiedlichen Temperaturwerte für die spontan ablaufende karbothermische Reduktion aus Abb. 38 ($T > 1700$ °C) und Abb. 43 ($T > 2000$ °C) resultiert aus den verschiedenen chemischen Reaktionen. So vollzieht sich die Umwandlung von Al_2O_3 zu AlN unter N_2 -Atmosphäre bei 300 K unterhalb der Reduktion von Al_2O_3 zu metallischen $Al(l)$ ohne $N_2(g)$.

Weiterhin wurden realitätsnahe Multi-Komponenten-Gleichgewichtszusammensetzungen durch Minimierung der Gibbsschen Energie in Abhängigkeit der Temperatur ($1850 < T < 2300$ °C) und des $N_2(g)$ -Drucks ($0,01 < p < 1000$ mbar) berechnet. Die Inputspezies sind: 1 mol Al_2O_3 , 5 mol Ta_2C , 3 mol C und 3 mol $N_2(g)$. Ta_2C ist mit in die Rechnung aufgenommen worden, um auch das praxisnahe Temperumfeld (schichtstrukturierter TaC - Ta_2C - Ta -Tiegel) zu berücksichtigen. Eine Entkarburierung des Tiegels, wie sie bei einem normalen Sinterprozess ohne Kohlenstoffzugabe eintreten würde, findet nicht statt, da die Reduktion von Al_2O_3 mit Kohlenstoff im gesamten Parameterfeld energetisch günstiger ist als die Reduktion mit Ta_2C bzw. TaC .

Die unter diesen Bedingungen für die Reduktion von Al_2O_3 wesentlichen entstehenden Phasen sind in Abb. 44 zusammengestellt. Der rot eingefärbte Bereich der Summendarstellung von $Al_2O(g)$ und $CO(g)$ (Abb. 44 unten rechts) zeigt den höchsten Umsatz von Sauerstoff in die erwünschten volatilen Spezies bei noch tolerierbarer Menge an $Al(g)$. Der obere Grenzwert von $Al(g)$ ist auf 5 mol-% der im System vorhanden Al -Spezies (aus Al_2O_3) auf $Al(g) < 0,1$ mol festgesetzt worden. Bei $Al \geq 0,1$ ist die Darstellung von $Al_2O(g) + CO(g)$ beige hinterlegt. Auf Grundlage dieser Betrachtungen wurden Versuchsreihen zur optimalen Sauerstoffreduktion durchgeführt.

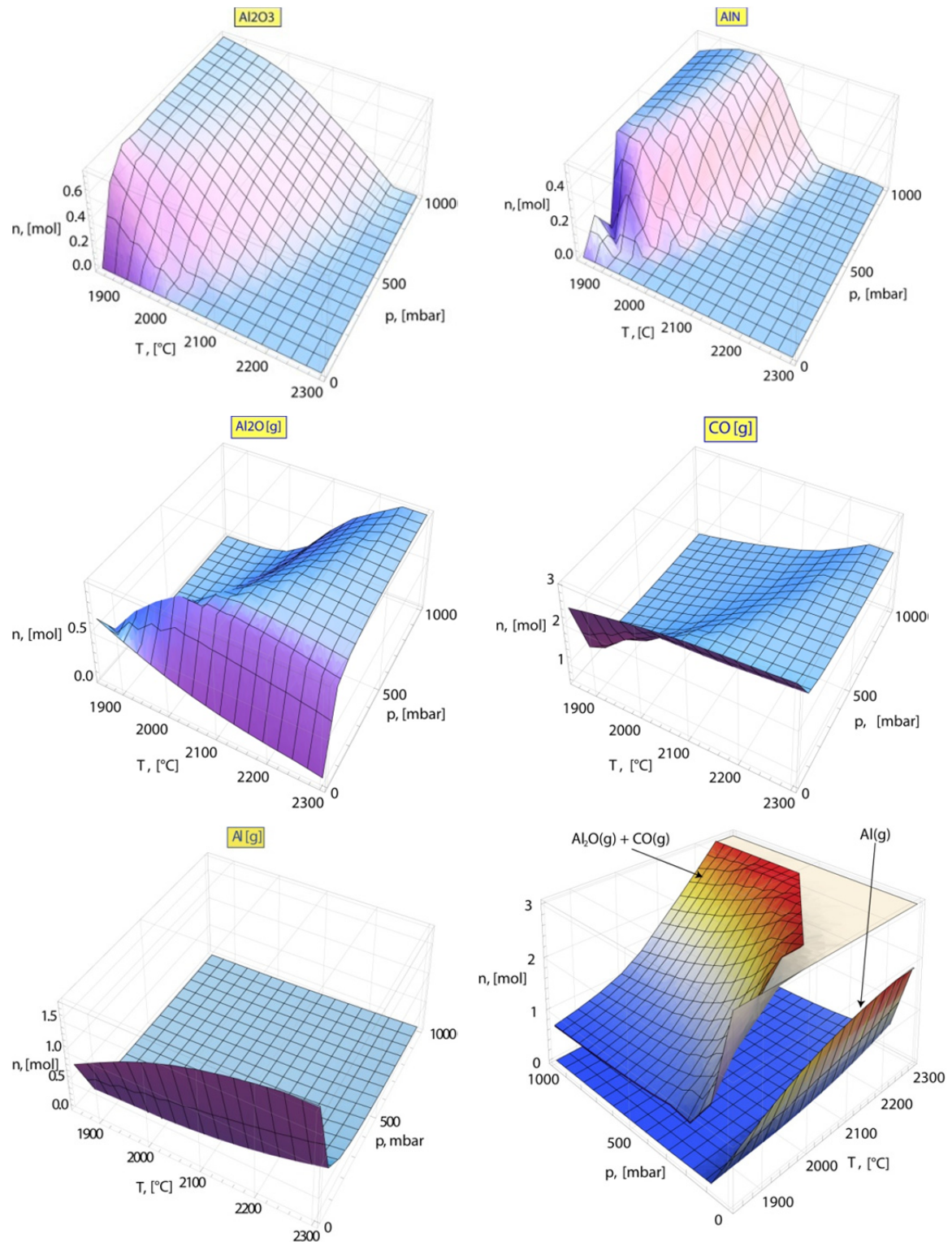


Abb. 44: Darstellung der berechneten Stoffmengen der einzelnen entstehenden Spezies in Abhängigkeit von N_2 -Umgebungs-druck und Temperatur; **unten rechts**: Darstellung der Summe der erwünschten volatilen Spezies $\text{Al}_2\text{O(g)}$ und CO(g) sowie der unerwünschten Spezies Al(g) , die günstigsten Temperparame-ter ergeben sich bei maximaler Menge $\text{Al}_2\text{O(g)} + \text{CO(g)}$ und noch tolerierbarer Menge an $\text{Al(g)} < 0,1 \text{ mol}$ → rot gefärbte Bereiche in der Darstellung von $\text{Al}_2\text{O(g)} + \text{CO(g)}$

Für die Experimente wurde das AlN-Pulver mit hochreinem Graphitpulver (SGL Carbon RW-A) in einem Schüttelmischer (WAB Turbula T2C) über 4 h vermischt. Für Temperatur und Druck wurde mit 2050 °C und 300 mbar N_2 ein Regime gewählt, welches einerseits einen hohen Anteil volatiler sauerstoffhaltiger Phasen freisetzt (Abb. 44 unten rechts), andererseits durch die verhältnismäßig geringe Temperatur übermäßige Belastungen für Tiegel und Isolierung vermeidet. Die Temperzeiten betragen 24 h bei mittlerer Spulenposition für 1 ma-%, 1,5 ma-%, 3 ma-% und ohne Kohlenstoffzugabe (Referenzprobe). Die mittels Trägergasheißextraktionsmethode bzw. mittels Verbrennungsverfahren ermittelten Sauerstoff- und Kohlenstoffwerte sind in Abb. 45 zusammengestellt.

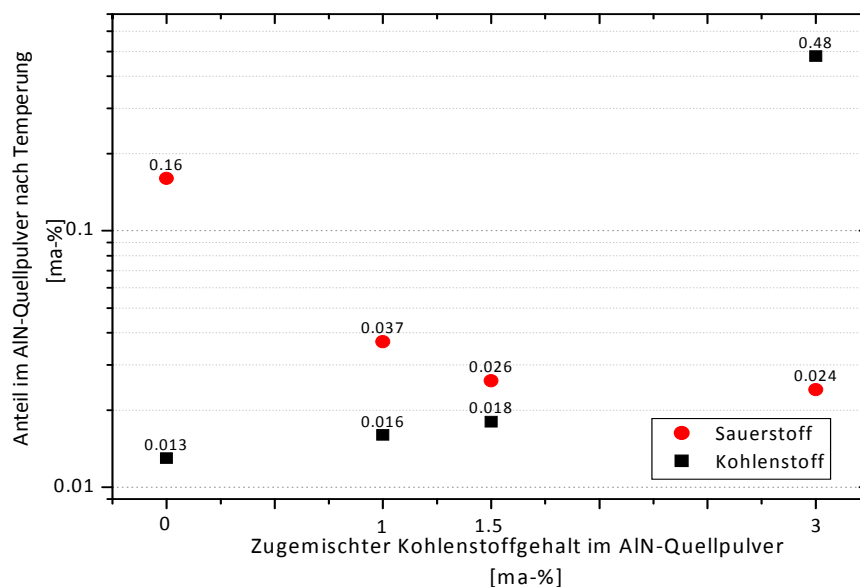


Abb. 45: Analyseergebnisse der Temperexperimente unter Ausnutzung der karbothermischen Reduktion; Proben: AlN-Pulver ohne Kohlenstoff (Referenz), 1 ma-%, 1,5 ma-% und 3 ma-% Kohlenstoff

Zu erkennen ist eine drastische Abnahme des Sauerstoffgehaltes schon bei Zugabe von 1 ma-% Kohlenstoff. Der Minimalwert für Sauerstoff wird erwartungsgemäß bei dem mit 3 ma-% höchsten Kohlenstoffgehalt festgestellt, ist aber aufgrund des hohen Restkohlenstoffgehaltes von 0,48 ma-% nicht für die AlN-Züchtung nutzbar.

Sinnvoll ist eine Kohlenstoffzugabe von 1,5 ma-%, da hier der Sauerstoffwert nur 8% höher als im Falle von 3 ma-% Kohlenstoffzugabe ist (0,026 statt 0,024 ma-% Sauerstoff). Der verbliebene Kohlenstoffgehalt im Quellpulver ist aber mit 0,018 ma-% noch tolerierbar, wobei in zukünftigen Untersuchungen im Detail gezeigt werden muss, in welcher Form (gelöst oder als Al_4C_3 -Präzipitate) der Restkohlenstoff vorliegt und mit welchen Folgen für die Einkristallzüchtung gerechnet werden muss.

Der höhere Sauerstoffwert der Referenzprobe (0,16 $ma\%$) im Vergleich mit der Sinterprobe aus Kapitel 4.2 (0,076 $ma\%$) ist in der längeren Sinterdauer und der kürzeren Lagerzeit des Ausgangsmaterials im Falle der Probe aus Kapitel 4.2 begründet.

Fehlerquellen in der Sauerstoffanalytik sind aufgrund der starken Reoxidation in feuchter Luft nicht auszuschließen. Zwischen der Abfüllung der Probe in evakuierte und zugeschweißte PE-Folien und der Trägergasheißextraktionsmessung lagen jeweils 3 – 4 Tage. Von einer deutlich geringeren Sauerstoffbelastung direkt nach den Temperungen kann ausgegangen werden. Diesem Sachverhalt Rechnung tragend wurde einer der HF-Reaktoren mit einer Glovebox nachgerüstet, welche ein Arbeiten in einer N_2 -Atmosphäre bei O_2 - bzw. H_2O -Werten $< 0,1\text{ ppm}$ gestattet (Abb. 46).



Abb. 46: HF-Reaktor (10 kHZ) mit Glovebox-Upgrade

Die in dieser Arbeit vorgestellten Züchtungsexperimente (siehe Kapitel 6) wurden anfangs mit konventionell gesintertem AlN-Quellmaterial durchgeführt. Nach erfolgreicher Entwicklung der karbothermischen Reduktionsmethode wurde die Mehrzahl der Züchtungsversuche mit karbothermisch reduziertem Quellmaterial durchgeführt.

5 Numerische Simulation des AlN-Wachstums

5.1 Literaturübersicht zur AlN-Wachstumsmodellierung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurde mit unterschiedlichen Ansätzen versucht, den Wachstumsprozess der AlN-Gasphasenzüchtung numerisch zu beschreiben. 1992 publizierte Dryburgh [243] ein auf Gleichgewichtsrechnungen und vereinfachten kinetischen Annahmen basierendes Modell zur Abschätzung der maximalen Wachstumsrate, welches eine stöchiometrische Gasphase und die vollständige Abscheidung der vorher sublimierten Spezies zugrunde legt, aber unberücksichtigt lässt, ob eventuell eine diffusive Beschränkung des Wachstumsprozesses vorliegt. Limitiert ist die Wachstumsrate in diesem Modell durch die Minoritätskomponente $N_2(g)$. Wachstumsraten von bis zu 15 mm/h wurden berechnet.

Karpov et al. [244] stellte 1999 zwei verschiedene Wachstumsmechanismen vor: Ein Modell betrachtet den diffusiven Gastransport, das andere zeigt die stöchiometrische Sublimation von $AlN \rightarrow Al(g) + N_2(g)$ und deren Rückreaktion (Abscheidung) unter Berücksichtigung der kinetischen Einflüsse durch Einführung des temperaturabhängigen Stickingkoeffizienten für $N_2(g)$. Auf dieser Grundlage stellte Segal et al. [245] aus der gleichen Arbeitsgruppe ein detaillierteres Modell vor, welches diffusionslimitiertes Wachstum bei hohen Drücken ($\cong 1013 \text{ mbar}$) und die Drift der Gasspezies im Vakuum ($\cong 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) beschreibt. Eine weitere Veröffentlichung aus dieser Arbeitsgruppe [246] beschreibt in einem 2D-Modell die Abhängigkeiten von Wachstumstemperatur, Stickstoffumgebungsdruck und Temperaturgradient auf die Wachstumsrate und zeigt sehr schmale Prozessfenster für die Züchtung von AlN. Das kommerzielle Tool VirtualReactor VR-PVT AlN der STR GmbH, welches in dieser Arbeit Verwendung findet (Kapitel 5.2), ist in dieser Arbeitsgruppe entwickelt worden.

Liu und Edgar [247] entwickelten 2000 ein auf Diffusionstransport basierendes 2D-Modell zur Abschätzung der Wachstumsrate bei Drücken $> 260 \text{ mbar}$. 2002 wurde dieses Modell weiterentwickelt [143] und umfasst neben dem Massetransport auch die Oberflächenkinetik. Sie unterteilten den Wachstumsraum in die drei Teile Quelle, Gasraum und Substrat, um die Stoffmengenflüsse von $Al(g)$ und $N_2(g)$ zu berechnen und tragen durch Berücksichtigung des Stickingkoeffizienten für $N_2(g)$ den Adsorptions- und Desorptionsprozessen Rechnung. Die Minoritätskomponente und wachstumslimitierende Spezies ist hier $Al(g)$.

Epelbaum et al. [144] berechnete die Al-Dampfdrücke für verschiedene Stickstoffumgebungsdrücke in Abhängigkeit der Temperatur und leitete daraus Wachstumsraten ab. Die Wachstums-

rate wird in dem Modell maßgeblich von den adsorbierten Al - und N -Spezies bestimmt, welche zu AlN reagieren.

Noveski et al. [248] entwickelte ein eindimensionales Modell des AlN -Wachstums bei hohen Temperaturen, bei dem der Al -Massetransport als die wachstumsratenlimitierende Größe angenommen wird. Das Modell wurde zwischen 400 – 800 $mbar$ Stickstoffumgebungsdruck experimentell bestätigt.

Wu und Zhang [249] stellten 2005 Modelle mit temperatur- und druckabhängigen Stickingkoeffizienten und angepassten Diffusionskoeffizienten vor, welche in weiten Bereichen die experimentellen Beobachtungen gut beschreiben, bei denen die physikalische Ursprünge der angepassten Parameter aber unklar bleiben. Ein Übergang von $N_2(g)$ bzw. $Al(g)$ dominierten Prozessen zu einem diffusionslimitierten Prozess mit steigendem Druck (Übergangsbereich: $66 < p < 266 \text{ mbar}$) wurde beobachtet.

Li und Brenner [221, 222] verfolgen einen gesonderten Ansatz, bei dem die Spezies $Al_2N(g)$, $Al_3N(g)$ und $Al_4N(g)$ als Wachstumsprecursor fungieren, welche erst ab einem druck- und temperaturabhängigen Mindestgradienten der Temperatur entstehen. In diesem Modell existieren Al -reiche Wachstumsbedingungen.

Karpov et al. [226] stellte 2003 theoretische Untersuchungen zum Einfluss der Sauerstoffverunreinigungen auf die Wachstumsrate vor. Unter Berücksichtigung der beiden relevanten Gasphasenspezies $Al_2O(g)$ und $AlO(g)$ konnte gezeigt werden, dass eine merkliche Zunahme der Wachstumsrate nur bei Temperaturen $< 2000 \text{ K}$ und sauerstoffhaltiger Molfraktionen $> 10^{-3}$ zu erwarten ist.

Gao et al. [250] entwickelte ein 2D-Wachstumsmodell, welches Kompressibilität, Auftrieb, Stefan-Fluss, Kopplung zwischen den $N_2(g)$ - und $Al(g)$ -Flüssen sowie die Oberflächenkinetik berücksichtigt. Die Partialdruckverteilungen von $N_2(g)$ und $Al(g)$ und Wachstumsratenverteilungen über der Keimoberfläche wurden für verschiedene Drücke, Temperaturen, Quelle-Keim-Abstände und Temperaturgradienten im Wachstumsraum berechnet. Die Partialdruckverteilungen von $N_2(g)$ und $Al(g)$ verhalten sich in axialer Richtung diametral – der $Al(g)$ -Druck steigt Richtung Keim an, der $N_2(g)$ -Druck sinkt. Ein hoher Stickstoffumgebungsdruck (93 $mbar$) verringert die Wachstumsrate gegenüber niedrigeren Drücken, ist aber günstig für gleichförmige radiale Wachstumsraten.

5.2 Numerische Simulation des AlN-Wachstums mit VirtualReactor

Numerische Berechnungen des thermischen Feldes und des resultierenden Massetransports wurden für die verwendeten Züchtungsaufbauten mit dem kommerziellen Tool VirtualReactor VR-PVT AlN der STR GmbH durchgeführt. Die Berechnungen begleiteten alle in dieser Arbeit vorgestellten Varianten der AlN-Volumenkristallzüchtung: die Heteroepitaxie auf SiC-Substraten (Kapitel 6.2), die spontane Nukleation freistehender Kristalle (Kapitel 6.3) und die Homoepitaxie (Kapitel 6.4). Die an die spezifischen Charakteristika (Design des Setups, Versuchsparameter) angepassten numerischen Rechnungen sind in die jeweiligen Kapitel integriert. In den folgenden Abschnitten werden die zugrundeliegenden physikalisch-thermodynamischen Modelle von VirtualReactor erläutert und die von den Wachstumsvarianten unabhängigen Temperaturfeld- und Wachstumsphänomene vorgestellt.

5.2.1 Modellbeschreibung

Für den globalen Wärmetransport wurden folgende Effekte für die Berechnungen berücksichtigt:

- (i) die ohmschen Wärmequellen durch die induktive Erwärmung mittels Lösen der Maxwell-Gleichungen,
- (ii) die Wärmeleitung in festen und gasförmigen Domänen als Funktion der Temperatur und
- (iii) die konvektiven und strahlungsbedingten Anteile des Wärmetransports in transparenten Gasdomänen unter Nutzung der View-Faktoren.

Des Weiteren wurde der globale Massetransport durch Diffusion der $Al(g)$ - und $N_2(g)$ -Spezies und durch konvektiven Fluss zwischen dem Quellmaterial und dem Keim bzw. der Nukleationsfläche berechnet. Ein quasi-thermodynamisches Modell wird zur Beschreibung des Stoffaustauschs zwischen festen und gasförmigen Phasen benutzt. Eine vollständige theoretische Beschreibung sowie der zugrunde liegende Code sind in <http://downloads.str-soft.com/> einsehbar.

Die integrale Übersättigung S_{tot} der Reaktion



gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht wird im Folgenden näher erläutert, da diese zur Prozessbeschreibung in den nachfolgenden Kapiteln von herausragender Bedeutung ist. Die

grundlegenden Überlegungen sind in [244, 245, 251-253] vorgestellt. Im Gleichgewicht wird die Reaktion (39) durch das Massenwirkungsgesetz

$$K_p(T) = (p_{Al}^0)^2 * p_{N_2}^0 \quad (40)$$

beschrieben. p_{Al}^0 und $p_{N_2}^0$ sind hierbei die jeweiligen Gleichgewichtspartialdrücke und $K_p(T)$ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. $K_p(T)$ ist eine Funktion der Temperatur und des Umgebungsdruckes p_{system} . Gleichung (40) kann auch als

$$0 = \frac{(p_{Al}^0)^2 * p_{N_2}^0}{K_p(T)} - 1 \quad (41)$$

geschrieben werden. Jede Abweichung vom Gleichgewicht hat eine Übersättigung ($S_{tot} > 0$) oder Untersättigung ($S_{tot} < 0$) zur Folge. S_{tot} ergibt sich zu

$$S_{tot} = \frac{(p_{Al})^2 * p_{N_2}}{K_p(T)} - 1 = \frac{(p_{Al})^2 * p_{N_2}}{(p_{Al}^0)^2 * p_{N_2}^0} - 1 = \frac{(p_{system} - p_{N_2})^2 * p_{N_2}}{(p_{Al}^0)^2 * p_{N_2}^0} - 1 \quad (42)$$

p_{Al} und p_{N_2} sind hierbei die jeweiligen Partialdrücke unter der Nichtgleichgewichtsbedingung.

Durch Einführung der Übersättigungsdefinitionen der einzelnen Spezies

$$S_i = \frac{p_i - p_i^0}{p_i^0} \quad (43)$$

mit $i = Al, N_2$ kann die integrale Übersättigung auch als

$$S_{tot} = (S_{Al} + 1)^2 (S_{N_2} + 1) - 1 \quad (44)$$

geschrieben werden. Die molaren Flüsse sind definiert als

$$J_i = \alpha_i \beta_i (p_i - p_i^0) \quad (45)$$

α_i ist der Stickingkoeffizient und beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption an der Wachstumsoberfläche der Atome der Spezies i . Bei Temperaturen von 2000 – 2200 °C ist $\alpha_{Al} = 1$ und $\alpha_{N_2} = 10^{-3} - 10^{-7}$ [107, 252, 253]. β_i ist der modifizierte Hertz-Knudsen-Faktor mit $\beta_i \sim M_i^{-0,5}$ [254] (M_i - Molare Masse der Spezies i).

Entsprechend des stöchiometrischen Einbaus von Al und N ist

$$J_{Al} = 2J_{N_2} \quad (46)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (43) und (45) in Gleichung (46) und $\alpha_{Al} = 1$ ergibt sich

$$S_{N_2} = S_{Al} \frac{1}{2\alpha_{N_2}} \frac{p_{Al}^0}{p_{N_2}^0} \sqrt{\frac{M_{Al}}{M_{N_2}}} \equiv S_{Al} * \kappa \quad (47)$$

Der Proportionalitätsfaktor κ ist eine temperaturabhängige Größe, da sowohl α_{N_2} als auch p_i^0 temperaturabhängig sind. Aufgrund von $\alpha_{N_2} \ll 1$ ist $\kappa \gg 1$. Daraus folgt $S_{N_2} \gg S_{Al}$ und $S_{Al} \ll 1$. Aus den Gleichungen (44) und (47) kann

$$S_{tot} = (S_{Al} + 1)^2 (S_{N_2} + 1) - 1 \approx (S_{N_2} + 1) - 1 = S_{N_2} = S_{Al} * \kappa \gg S_{Al} \quad (48)$$

gefolgt werden.

Die integrale Übersättigung wird somit maßgeblich durch die Stickstoffübersättigung bestimmt, welche über den Proportionalitätsfaktor κ mit der Aluminiumübersättigung verknüpft ist.

Der lokale Speziesfluss J an der Wachstumsphasengrenze kann als Quotient aus der Übersättigung S_{tot} und der kinetischen Resistenz verstanden werden [255]:

$$J = \frac{S_{tot}}{4/(3\beta_{Al}(T)p_{Al}) + 1/(3\alpha_{N_2}\beta_{N_2}(T)p_{N_2})} \quad (49)$$

5.2.2 Temperaturfeldberechnungen

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, stehen während des Züchtungsexperiments nur die zwei Pyrometer-temperaturen, der Druck und die benötigte Leistung zur Abschätzung des thermischen Feldes im Tiegel zur Verfügung. Die numerische Simulation mit VirtualReactor liefert ein sehr gutes Werkzeug, diese beim Experiment zugänglichen Daten mit den im Wachstumsraum herrschenden Züchtungsbedingungen (Keimtemperatur, axialer und radialer Temperaturgradient, Übersättigung, Wachstumsrate) in Relation zu setzen.

Eine für die Volumenkristallzüchtung wichtige Frage ist die Veränderung des thermischen Feldes durch Degradation des Setups während eines Züchtungsexperiments. Maßgebliche Änderungen des Setups sind die Abnahme des thermischen Isolationsvermögens des CBCF-Filzes und die Verringerung der Suszeptorwandstärke. Beide Degradationseffekte sind Folge der aus dem Tiegel entweichenden aggressiven Al-Spezies und wurden in Berechnungen des thermischen Feldes berücksichtigt. Die Suszeptorwandstärke wurde für die Vergleichsrechnungen des degradierten Setups halbiert ($d_{deg} = 1/2 * d_{neu} = 5 \text{ mm}$). Grundlage für die Anpassung der thermi-

schen Leitfähigkeit der einzelnen CBCF-Teile (Filzscheibe oben, Filzscheibe unten, Filzzylinder) waren die jeweiligen Massezunahmen (in Form von AIN-Abscheidung) der Einzelteile nach den Züchtungsexperimenten. Ein größerer Massezuwachs bedeutet hierbei eine geringere Porosität des CBCF-Bauteils und damit eine höhere thermische Leitfähigkeit. Die Standardleitfähigkeit im nicht degradierten Fall beträgt bei 2000 °C $\lambda_{neu} = 1,3 \text{ W/mK}$ für die CBCF-Scheiben und $\lambda_{neu} = 1,6 \text{ W/mK}$ für den CBCF-Zylinder.

Die obere CBCF-Filzscheibe hatte pro Langzeitzüchtungsversuch den größten Massezuwachs (bis zu 25%), was mit einer Verdoppelung der thermischen Leitfähigkeit in der numerischen Simulation berücksichtigt wurde ($\lambda_{deg} = 2 * \lambda_{neu} = 2,6 \text{ W/mK}$). Der CBCF-Zylinder und die untere CBCF-Scheibe zeigten eine Massezunahme von maximal 15%. Die thermische Leitfähigkeit wurde hier mit $\lambda_{deg} = 1,5 * \lambda_{neu}$ veranschlagt.

Da diese Parameteränderungen nur Abschätzungen von Extremwerten und keine klaren Messwerte sind, zeigt die numerische Rechnung nur Tendenzen auf und spiegelt den experimentellen Prozess nicht exakt wieder. Eine Gegenüberstellung der Temperaturverteilungen eines Standardsetups und eines degradierten Setups bei einer vorgegebenen Leistung von 12,5 kW ist in Abb. 47 gegeben. Eine merkliche Reduzierung des Temperaturniveaus und eine Verschiebung der Wärmequellen aus dem zentralen in den unteren Suszeptorbereich sind durch die simulierte Degradation des Setups festzustellen.

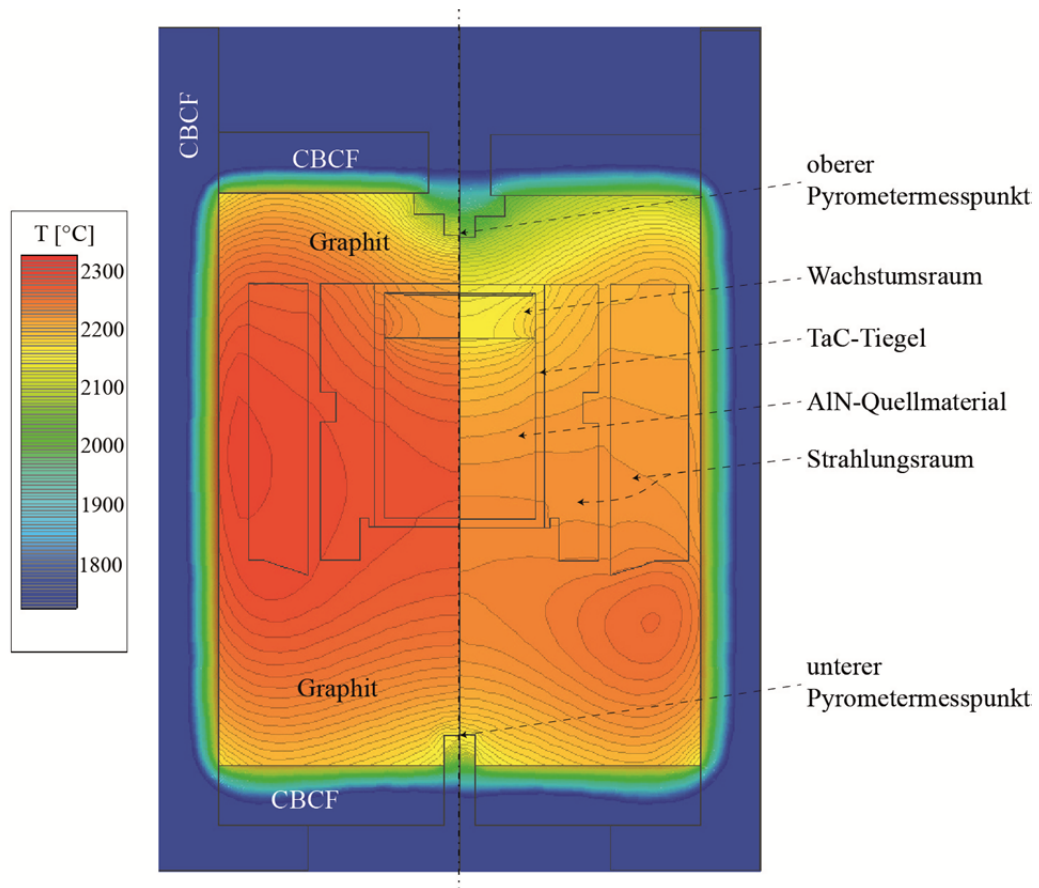


Abb. 47: numerisch simuliertes 2D-Temperaturfeld eines Standardsetups (links) und eines degradierten Setups (rechts); die Farbskalierung ist im Bereich 1725 – 2325 °C; der Isolinenabstand beträgt 6K

Abb. 48 zeigt den quantitativen Effekt der Degradation besonders deutlich. Dargestellt sind die axialen Temperaturverläufe des Standardsetups bei 12,5 kW Leistung, des degradierten Setup bei 12,5 kW Leistung sowie des degradierten Setup bei gleicher oberer Pyrometertemperatur wie beim Standardsetup ($T = 2125\text{ °C}$). Die benötigte Leistung liegt im letzten Fall bei 17,1 kW, die Temperatur und insbesondere die Temperaturdifferenz im Tiegel ist gegenüber dem Standardsetup stark erhöht.

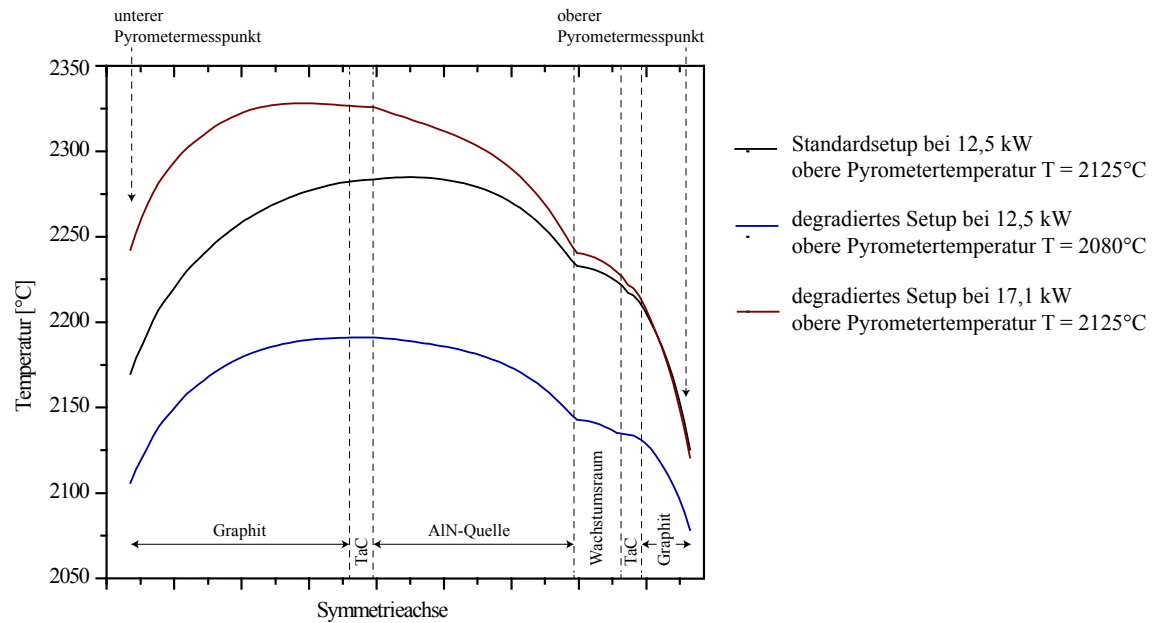


Abb. 48: numerisch simulierte axiale Temperaturverläufe verschiedener Züchtungssetups: (i) Standard bei 12,5 kW, (ii) degradiert bei 12,5 kW, (iii) degradiert bei 17,1 kW

Die bei der numerischen Berechnung benötigten Leistungen von 12,5 kW bei einem unveränderten Setup und 17,1 kW eines simuliert-degradierten Setups stellen realistische Werte dar. In Experimenten mit verschiedenen degradierten Filzen wurden Leistungen zwischen 12 – 20 kW für Pyrometertemperaturen von $T_{Pyro-oben} = 2125 \text{ °C}$ benötigt.

Da der Einfluss der Setup-Degradation auf das Temperaturfeld durch die numerische Simulation bekannt ist, kann der Effekt durch gezielte Änderungen der Pyrometertemperatur und der Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Pyrometermesspunkt mittels relativer axialer Verschiebung des Setups gegen den Induktor minimiert werden.

5.2.3 Numerische Simulation der Übersättigung und des Massetransports

Neben den Temperaturfeldberechnungen wurden auch Kristallwachstumsversuche (mit dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen zugrundeliegendem Modell) numerisch simuliert. Im Folgenden wird der Einfluss des wachsenden Kristalls auf die Übersättigung an der Wachstumsphasengrenze untersucht. Der Effekt spielt sowohl beim homoepitaktischen als auch beim heteroepitaktischen Wachstum eine bedeutende Rolle und wird nachfolgend am Beispiel der Homoepitaxie vorgestellt.

Abb. 49 zeigt den numerisch simulierten Wachstumsraum mit der Übersättigungsverteilung und den AlN-Kristallwachstumsfortschritt bei zunehmender Wachstumszeit. Die Berechnungen wurden temperaturgesteuert bei Keimtemperaturen von $T_{Keim} = 2000 \text{ °C} = \text{konst.}$ durchgeführt

(Stickstoffumgebungsdruck $p = 600 \text{ mbar}$). Die relative Position des Induktors zum Züchtungssetup wurde so angepasst, dass die Anfangsübersättigung in der Mitte des Keims $S_{tot} \cong 0,2$ beträgt.

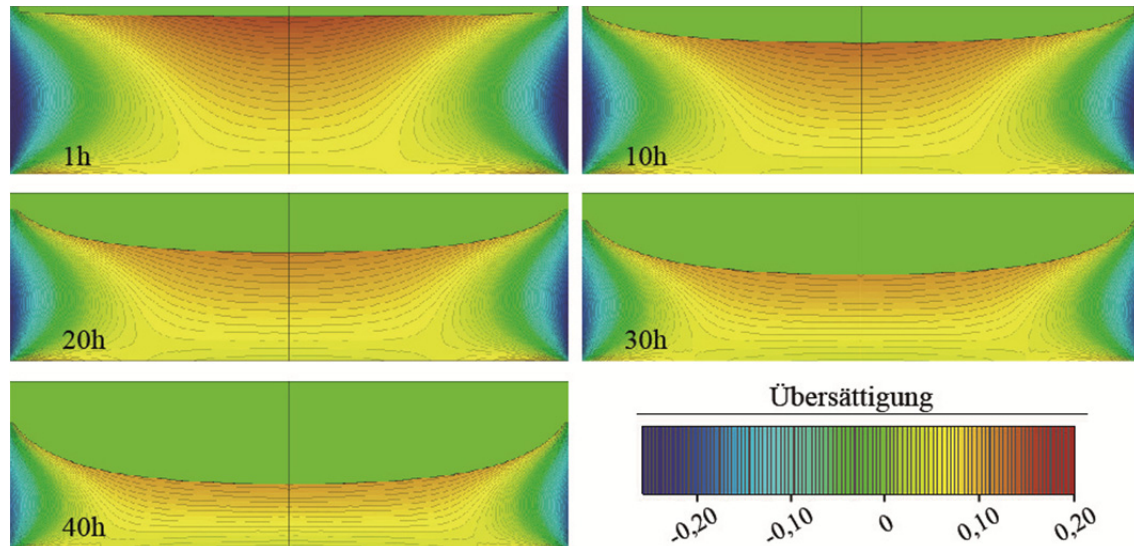


Abb. 49: numerisch simulierte Übersättigungsverteilungen und Kristallwachstumsfortschritt bei einer Keimtemperatur von $T = 2000 \text{ °C}$ und einem Stickstoffumgebungsdruck von $p = 600 \text{ mbar}$ in einem Standardsetup

Mit fortschreitender Wachstumszeit sinken sowohl die Übersättigungsbeträge als auch die radialen Übersättigungsunterschiede an der Phasengrenze stetig. Nach einer Wachstumszeit von 40 h beträgt die Übersättigung an der Phasengrenze in der Mitte des Kristalls nur noch $S \cong 0,11$. Aufgrund der sinkenden Übersättigung mit steigender Wachstumszeit fällt auch die Wachstumsrate von $R \cong 305 \text{ } \mu\text{m/h}$ nach 1 h auf $R \cong 170 \text{ } \mu\text{m/h}$ nach 40 h . Ursache der sinkenden Übersättigung ist die Erhöhung der Temperatur der Wachstumsphasengrenze, welche sich Richtung Quellmaterial verschiebt.

Um nahezu konstante Übersättigungsverhältnisse über den Züchtungszeitraum zu gewährleisten, kann die Anpassung durch Vergrößern des axialen Temperaturgradienten über die relative Verschiebung des Setups gegen den Induktor und durch ein Absenken der oberen Pyrometer-temperatur erfolgen.

5.3 Resümee

Die zwei wesentlichen Veränderungen des Züchtungsregimes im Verlauf eines Züchtungsexperiments

- (i) die Erhöhung der Temperaturdifferenz im Tiegel durch die Degradation des Setups (bei Temperaturregelung nach dem oberen Pyrometer) und
- (ii) die Abnahme der Übersättigung mit zunehmender Wachstumszeit

wurden numerisch berechnet. Beide Effekte haben diametrale Auswirkungen. Bei temperaturgesteuerten Wachstumsversuchen führt die Degradation des Setups zu einem höheren Temperaturgradienten und damit zu höherer Übersättigung und Wachstumsgeschwindigkeit. Die sinkende Übersättigung mit zunehmender Kristalldicke hat dagegen eine geringer werdende Wachstumsrate zur Folge.

Im Verlauf des Züchtungsexperiments können die Bedingungen an der Phasengrenze über die Induktorverschiebung und die Pyrometertemperaturvorgabe reproduzierbar stabilisiert werden. Eine wichtige Kenngröße ist hierbei die bei der Temperatursteuerung benötigte Leistung, welche ein wichtiges Indiz für den Degradationszustand des Setups ist.

Aus Berechnungen mit Temperaturregelung am oberen Pyrometermesspunkt und vergleichenden Experimenten wurde eine Schwellleistungszunahme von $dP/dt > 35 \text{ W/h}$ festgelegt, ab welcher die Degradation des Setups überwiegt. Die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Pyro-oben}} - T_{\text{Pyro-unten}}$ wurde in diesem Falle während des Züchtungsverlaufs mit $d(\Delta T)/dt \sim -dP/dt$ stetig verringert.

Bei Leistungszunahmen $< 35 \text{ W/h}$ ist der Degradationseffekt gering und die Abnahme der Übersättigung mit zunehmender Wachstumszeit wurde über $\Delta T \sim t$ und $T_{\text{Pyro-oben}} \sim -t$ berücksichtigt.

6 Züchtung und Charakterisierung von AlN-Kristallen

Im Folgenden werden die Kristallwachstumsstrategien erörtert und die drei experimentell untersuchten Varianten der AlN-Volumenkristallzüchtung vorgestellt und diskutiert: die Heteroepitaxie auf SiC-Substraten [126], die spontane Nukleation freistehender AlN-Kristalle [127] und die Homoepitaxie.

Auf die spontane Keimauslese, eine weitere Methode, welche vom Verfasser im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde [111], wird aufgrund geringer Bedeutung für die Keimerzeugung und mangelnder struktureller Kristallqualität nicht näher eingegangen.

6.1 Kristallwachstumsstrategien

Aus heutiger Sicht ist die Homoepitaxie von AlN auf strukturell perfekten AlN-Keimen der beste Weg, reproduzierbar Volumenkristalle mehrerer Millimeter Länge mit gleichbleibend hoher Perfektion und stetiger Durchmesserergrößerung zu erhalten. Da AlN-Keime der geforderten Qualität kommerziell nicht erhältlich sind, können AlN-Templates auf SiC-Substraten (Kapitel 6.2) und spontan nukleierte AlN-Kristalle (Kapitel 6.3) als Keime für die Homoepitaxie (Kapitel 6.4) dienen.

Heteroepitaxie auf SiC-Substraten

Wie schon in Kapitel 1.4 ausgeführt wurde, ist der entscheidende Vorteil der Heteroepitaxie auf 4H- und 6H-SiC-Substraten deren Verfügbarkeit (mit $\varnothing \geq 4''$). Demgegenüber stehen wesentliche Nachteile, wie

- (i) vergleichsweise geringe Wachstumstemperaturen $T_{\text{Substrat}} < 1900^\circ\text{C}$ und damit geringe Wachstumsraten aufgrund abnehmender SiC-Stabilität mit steigender Temperatur,
- (ii) hohe Konzentrationen von Si und C im gewachsenen Template aufgrund partiellen Zerfalls des SiC-Substrates,
- (iii) eine Domänenstruktur mit Kleinwinkelkorngrenzen und Versetzungsdichten zwischen $5 \cdot 10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ im Template [94, 96, 97]. Ursache hierfür sind die Gitterfehlpassung ($a_{\text{AlN}} = 3,112 \text{ \AA}$ [17], $a_{4\text{H-SiC}} = 3,073 \text{ \AA}$, $a_{6\text{H-SiC}} = 3,081 \text{ \AA}$ [256]) und die schon im SiC vorhandenen Defekte.
- (iv) Risse, welche maßgeblich beim Abkühlen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 50) hervorgerufen werden [257].

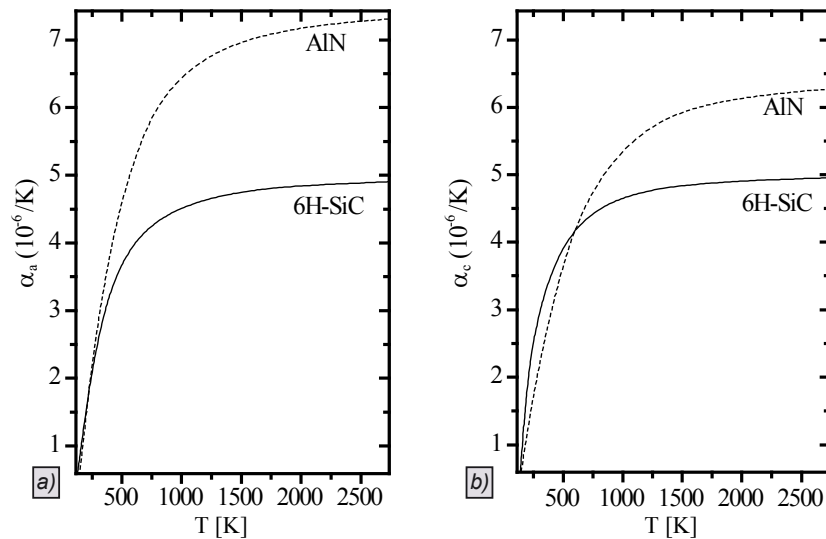


Abb. 50: thermische Ausdehnungskoeffizienten von AlN und 6H-SiC [61];
a) entlang der a-Achse; b) entlang der c-Achse

Während die Verunreinigungskonzentrationen in den folgenden homoepitaktischen Wachstumszyklen deutlich gesenkt werden können [258], sind die strukturellen Defekte nur sehr schwer zu reduzieren. Die mittleren Versetzungsdichten sinken nicht unter 10^5 cm^{-2} bei einer weiterhin ausgeprägten Domänenstruktur mit Kleinwinkelkorngrenzennetzwerk [103]. Die Rissneigung kann durch das Wachsen von dicken Schichten $> 2 \text{ mm}$ reduziert werden [257].

Eine weitere Variante der Rissminimierung kann die Züchtung in semi-polare Richtungen sein. Es wurden Züchtungen auf (01 $\bar{1}$ 2)- und (01 $\bar{1}$ 5)-SiC-Wafern bzw. -Templates publiziert [166, 235]. Voraussetzung dafür ist die Verfügbarkeit von SiC-Substraten dieser Orientierungen, die für herkömmliche Anwendungen in der Epitaxie keine Rolle spielen und daher kommerziell nicht erhältlich sind.

Alle publizierten AlN-Templates auf SiC mit geringen Fehlorientierungswinkeln gegenüber der c-Achse wachsen unabhängig von der Keimpolarität (Si- oder C-polar) Al-polar [94, 97, 147, 235, 259, 260]. Auch die in homoepitaktischen Folgegenerationen gewachsenen AlN-Kristalle können bisher nur stabil in Al-polarer Richtung gezüchtet werden, da bei Züchtung auf N-polaren Keimen großflächig Inversionsdomänen auftreten [166].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kurzzeitversuchen der Einfluss der SiC-Substratpolarität (Si- und C-polar) auf die Defektbildungsmechanismen an der Grenzfläche SiC-AlN untersucht. Langzeitversuche über 2-4 Tage wurden zur Züchtung defektarmer AlN-Kristalle mehrerer Millimeter Dicke durchgeführt (Kapitel 6.2).

Spontane Nukleation und homoepitaktisches Wachstum von AlN-Kristallen

Im Gegensatz zur Züchtung auf SiC-Substraten können bei der spontanen Nukleation freistehender AlN-Kristalle und beim homoepitaktischen Wachstum weitaus höhere Züchtungstemperaturen gewählt werden (siehe Abb. 6). Temperaturbegrenzend wirkt hier maßgeblich das Tiegelmaterial.

Durch eine geeignete Wahl der Prozessbedingungen und der Nukleationsstellen im Wachstumsraum zwischen Quellmaterial und Tiegeldeckel können AlN-Kristalle spontan nukleieren und frei auswachsen. Schon in den 1960er Jahren wurden prismatische AlN-Nadeln und AlN-Blättchen bei Temperaturen $< 2100\text{ °C}$ in Graphittiegeln gezüchtet [67, 71, 76]. Epelbaum et al. [93, 112, 113] untersuchte den Habitus in Abhängigkeit der Temperatur bis 2250 °C bei sehr geringen Übersättigungen (mit Temperaturgradienten von $\Delta T \cong 3\text{ K/cm}$) in Wolframtiegeln. Mit Zunahme der Züchtungstemperatur änderte sich der Kristallhabitus von prismatischen Nadeln (bei 2050 °C) hin zu isometrischen Abmessungen (bei $2200\text{--}2250\text{ °C}$) mit begrenzenden prismatischen $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten, $\{0001\}$ -Basalfacetten und pyramidalen $\{10\bar{1}n\}$ -Facetten (Abb. 51). Auffällig sind die Größen- und Qualitätsunterschiede zwischen der Al-polaren und der N-polaren Basalfacette. Die Al-polare (0001) -Facette ist weitaus kleiner als die N-polare $(000\bar{1})$ -Facette, besitzt aber eine spiegelnde Oberfläche hoher struktureller Qualität. Die größere $(000\bar{1})$ -Facette ist opak und durch defektbehaftete Bereiche gekennzeichnet [112].

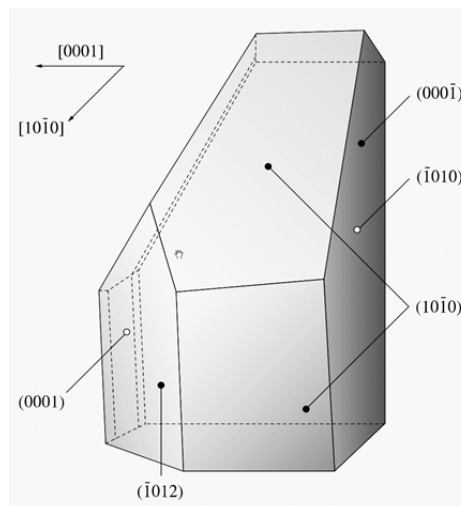


Abb. 51: Schema des AlN-Kristallhabitus bei $2200\text{--}2250\text{ °C}$ mit den charakteristischen Wachstumsflächen nach Epelbaum et al. [113]

Ätzversuche an diesen freistehend gewachsenen Kristallen zeigten Ätzgrubendichten von $EPD \approx 3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ohne Kleinwinkelkorngrenzen [14] und damit eine strukturell höhere Perfektion als heteroepitaktisch auf SiC gewachsene AlN-Templates.

Da die *N*-polare (000 $\bar{1}$)-Facette am größten ausgebildet ist, erscheint die [000 $\bar{1}$]-Richtung als geeignete Wachstumsrichtung für ein homoepitaktisches Wachstum mit stetiger Durchmessererweiterung. Eine mögliche Ursache für die schlechtere Qualität der (000 $\bar{1}$)-Facette gegenüber der kleineren (0001)-Facette könnte eine zu geringe Übersättigung aufgrund der gewählten gleichgewichtsnahen Bedingungen sein.

Herro et al. [116] zeigte in homoepitaktischen Züchtungsversuchen bei Wachstumstemperaturen von 2150 °C und erhöhten Übersättigungen ($\Delta T \cong 10 \text{ K/cm}$), dass die *N*-polare (000 $\bar{1}$)-Facette unter diesen Bedingungen stabilisiert werden kann. Sie besitzt eine spiegelnde Oberfläche und ist im Stufenfluss mit nur einem Wachstumszentrum gewachsen und bietet daher optimale Wachstumsbedingungen für Kristalle hoher struktureller Perfektion. Züchtungsexperimente unter identischen Wachstumsbedingungen auf Al-polaren Keimen zeigten hingegen mehrere konkurrierende Wachstumszentren, was auf eine für diese Orientierung zu hohe Übersättigung schließen lässt und eine geringere strukturelle Perfektion zur Folge hat. Die Wachstumsraten werden mit $R_{Al\text{-}polar} = 250 \text{ }\mu\text{m/h}$ und $R_{N\text{-}polar} = 200 \text{ }\mu\text{m/h}$ angegeben. Eine Stabilisierung der (0001)-Facette kann durch Verringerung der Übersättigungen erfolgen, würde aber Wachstumsraten $R \leq 100 \text{ }\mu\text{m/h}$ bewirken. Es konnte in weiteren Publikationen dieser Züchtergruppe gezeigt werden, dass die strukturelle Qualität des AlN-Keims ($EPD \leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$) bei *N*-polarem Volumenkristallwachstum mit moderater Durchmessererweiterung aufrechterhalten werden kann [115, 118, 119]. Der Habitus wird von gut ausgebildeten {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten und der (000 $\bar{1}$)-Facette begrenzt.

Bickermann et al. [148] zeigte homoepitaktisch gewachsene Al-polare AlN-Volumenkristalle, welche mit $R \approx 100 \text{ }\mu\text{m/h}$ gezüchtet wurden. Der Kristallhabitus ist durch prismatische {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten, pyramidale {10 $\bar{1}$ *n*}-Facetten und eine im Vergleich zum Keim kleine (0001)-Facette begrenzt. Aufgrund der pyramidalen Facetten findet bei dem Al-polaren Wachstum eine unerwünschte Durchmesserreduzierung des wachsenden Kristalls statt.

Aus den in der Literatur zugänglichen Daten kann zusammenfassend formuliert werden, dass

- (i) stabiles *N*-polares Wachstum höhere Übersättigungen als Al-polares Wachstum benötigt,

- (ii) die Wachstumsraten bei *N*-polarem Wachstum mit hoher Perfektion ungefähr doppelt so hoch sind wie beim *Al*-polarem Wachstum,
- (iii) eine Durchmesseraufweitung mit hoher struktureller Qualität bei *N*-polarem Wachstum möglich ist. *Al*-polares Wachstum führt tendenziell eher zu einer Durchmesserreduzierung.

Die genannten Argumente sprechen durchgehend für die Züchtung in *N*-polarer Richtung. Einzig bei der Züchtung auf großen *SiC* / *AlN*-Templates, welche immer *Al*-polar wachsen, kann es sinnvoll sein, auf der *Al*-polaren „as-grown“-Oberfläche anzukeimen.

In der vorliegenden Arbeit wurde vom Verfasser angestrebt, sowohl bei der spontanen Kristallisation freistehender Kristalle als auch bei dem homoepitaktischem Wachstum, die *N*-polare Wachstumsrichtung durch vergleichsweise hohe Übersättigungen mittels Temperaturgradienten $\Delta T \geq 10 \text{ K/cm}$ zu stabilisieren (Kapitel 6.3 und 6.4).

6.2 Heteroepitaxie auf SiC-Substraten

6.2.1 Experimentelles

Der Züchtungsaufbau entspricht dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Setup mit punktuellen Anpassungen hinsichtlich der Graphitaufbauten und der Isolationsfilzverteilungen, um den speziellen Anforderungen an das Temperaturfeld beim heteroepitaktischen Züchten von *AlN* auf *SiC* zu genügen (siehe Kapitel 6.2.2). Bei einer Wachstumsatmosphäre hochreinen Stickstoffs (99,999 %) und einem Druck von 600 – 900 *mbar* wurden Züchtungsversuche bei Substrattemperaturen zwischen 1800 °C und 1900 °C durchgeführt. Die Versuchszeiten variierten zwischen 48 – 96 *h*. Zur Analyse der Anwachsstadien in Abhängigkeit der Versuchsparameter wurden zusätzliche Wachstumsexperimente mit 2 *min* Haltezeit bei Wachstumstemperatur durchgeführt.

Zum Einsatz kamen *Si*- und *C*-polare 4H- und 6H-*SiC*-Substrate. Es wurden sowohl kommerzielle *SiC*-Wafer (SiCrystal AG) als auch am IKZ hergestellte Substrate verwendet. Die Keimdurchmesser betrugen 35 *mm*, die $\langle 0001 \rangle$ -Substratnormale war zwischen 4 – 8° in die $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtung verkippt.

Das eingesetzte *AlN*-Quellpulver hatte einen Restsauerstoffgehalt von $< 300 \text{ ppm}$. Es wurden karburierte Tantaltiegel verwendet.

6.2.2 Thermodynamische Vorbetrachtungen

Unabhängig von *SiC*-Polarität und *SiC*-Polytyp existiert ein sehr schmaler Temperaturbereich für die Heteroepitaxie von *AlN* auf *SiC*, wofür zwei Faktoren maßgeblich verantwortlich sind. Einerseits wird das *SiC*-Substrat oberhalb von $T_{\text{Substrat}} > 1800\text{ °C}$ unter *AlN* Züchtungsbedingungen chemisch immer instabiler und ab 1900 °C schrittweise vollkommen zersetzt [96, 146]. Auf der anderen Seite sind merkliche Wachstumsraten von *AlN* nur bei *AlN*-Quellmaterialtemperaturen $T_{\text{AlN-Quelle}} > 2000\text{ °C}$ gegeben.

Wachstum von *AlN* auf *SiC* erfordert daher eine große axiale Temperaturdifferenz im Tiegel, die sowohl $T_{\text{Substrat}} < 1900\text{ °C}$ als auch $T_{\text{AlN-Quelle}} > 2000\text{ °C}$ gewährleistet. Auf diese Weise besteht die Chance, dass das *SiC*-Substrat vor der vollständigen Zersetzung überwachsen wird. Abb. 52 zeigt das berechnete Temperaturfeld sowie die axiale Temperaturdifferenz im Tiegel für das favorisierte Setup mit $T_{\text{Substrat}} = 1860\text{ °C}$ und $T_{\text{AlN-Quelle-max}} \approx 2030\text{ °C}$ unter einem Stickstoffpartialdruck von 600 mbar .

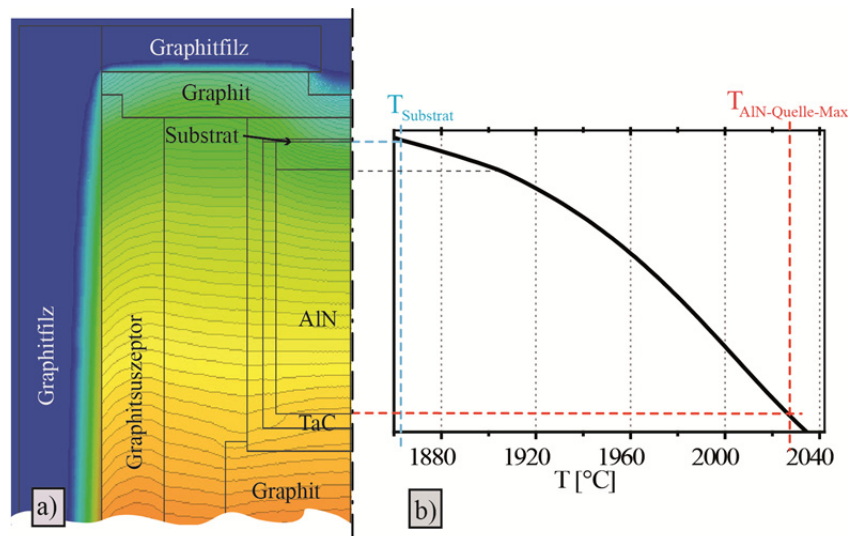


Abb. 52: a) Temperaturfeldberechnung des Züchtungssetup; b) axialer Temperaturverlauf im Tiegel

Wie in Abb. 53 gezeigt, ist trotz der sehr hohen axialen Temperaturdifferenz im Tiegel von $\approx 160 - 170\text{ K}$ die Übersättigung am *SiC*-Substrat mit einem maximalen Wert von $S_{\text{tot}} = 0,18$ in der Mitte und einem minimalen Wert von $S \approx 0$ am Rand des Substrates noch moderat und gut geeignet für eine leicht konvexe Phasengrenze während des *AlN*-Wachstums.

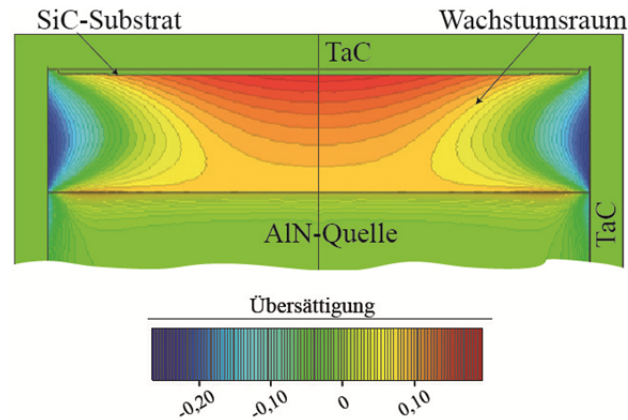
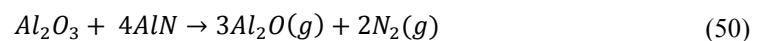


Abb. 53: Berechnete Übersättigung im Wachstumsraum

Für das hinsichtlich Temperaturfeld und Übersättigung optimierte Setup werden nun die Aktivitäten (und damit auch die Dampfdrücke) der volatilen Spezies im interessanten Temperaturbereich $T_{\text{Substrat}} - T_{\text{AlN-Quelle}}$ betrachtet. Berücksichtigt wird dabei auch die Restverunreinigung des AlN-Quellpulvers, welches zu Beginn des Prozesses $\approx 300 \text{ ppm}$ Sauerstoff, hauptsächlich als Al_2O_3 gebunden, enthält. Die berechneten Aktivitäten des Systems AlN - SiC - N_2 - Al_2O_3 bei 600 mbar Stickstoffumgebungsdruck sind in Abb. 54 logarithmisch über der Temperatur dargestellt. Bei $T_{\text{AlN-Quelle-max}} \approx 2030 \text{ °C}$ ist die Aktivität von $\text{Al}_2\text{O}(g)$ sehr hoch ($a_{\text{Al}_2\text{O}(g)} \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$) und erreicht die Größenordnung von $\text{Al}(g)$ ($a_{\text{Al}(g)} \approx 8 \cdot 10^{-3}$). Die Reaktionsgleichung zur Bildung von $\text{Al}_2\text{O}(g)$ ist gegeben durch (50).



Im Folgenden wird das in der AlN-Quelle entstandene $\text{Al}_2\text{O}(g)$ durch Diffusion (und möglicherweise Konvektion) zum kälteren SiC-Substrat befördert. Am Substrat ist $\text{Al}_2\text{O}(g)$ weniger stabil ($a_{\text{Al}_2\text{O}(g)} \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$) und reagiert mit dem SiC-Substrat zu verschiedenen volatilen und kondensierten Spezies.

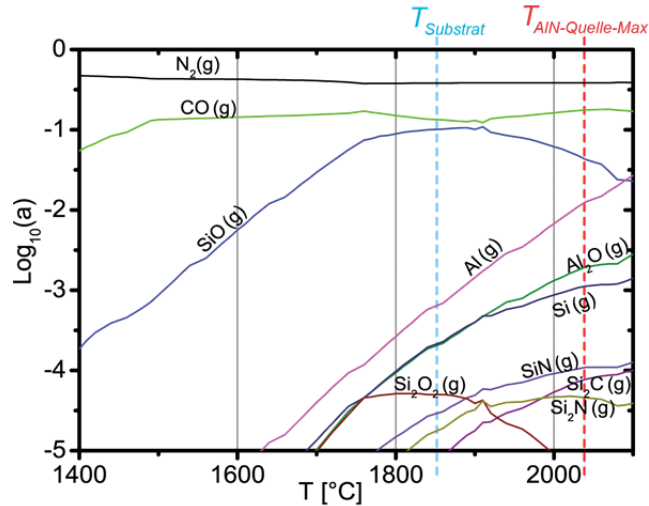
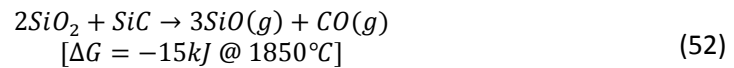
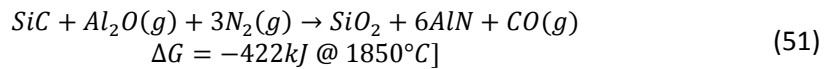
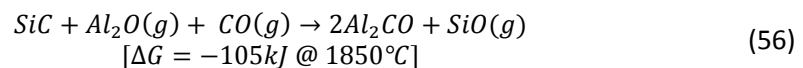
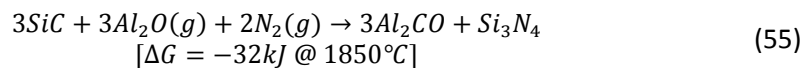
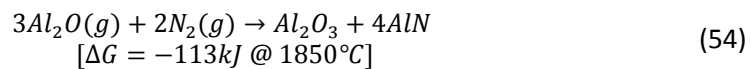
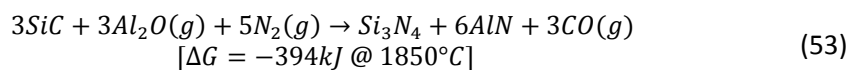


Abb. 54: Berechnete Aktivitäten der volatilen Spezies bei $p_{\text{tot}} = 600 \text{ mbar}$; Inputspezies: 3 mol N_2 , 1 mol AlN , 1 mol SiC , $10^{-3} \text{ mol Al}_2\text{O}_3$

Ein Hauptreaktionsweg ist in den Reaktionsgleichungen (51)-(52) beschrieben. In einer ersten Reaktion bilden sich SiO_2 , AlN und $\text{CO}(\text{g})$. Das SiO_2 reagiert unter weiterer Zersetzung des SiC zu dem volatilen $\text{SiO}(\text{g})$.



Si_3N_4 , Al_2O_3 und Al_2CO sind weitere mögliche Fremdphasen, die durch die Reaktion von $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ mit SiC unter Züchtungsbedingungen entstehen können, wie die Reaktionen (53) - (56) zeigen.



Der dargestellte sauerstoffbasierte Ätzprozess des SiC -Substrates ist abhängig von der Wachstumszeit. Entsprechend dem relativ geringen Anfangssauerstoffgehalt von $\approx 300 \text{ ppm}$ und der hohen Aktivität von $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ führen die dargestellten Reaktionen (51)-(56) zu einer schnellen Abreicherung von $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ im Tiegel. Somit ist der Ätzprozess am Anfang am stärksten und nimmt während des Ankeimens schon kontinuierlich ab. Zur genaueren Untersuchung der An-

wachstumsphasen sind deshalb zusätzlich zu den Langzeitversuchen Versuche mit kurzer Wachstumszeit durchgeführt worden.

6.2.3 Ergebnisse und Diskussion

6.2.3.1 Untersuchung des Anwachsstadiums

Sowohl bei den Kurzzeitversuchen als auch bei den Volumenkristallzüchtungsversuchen auf *SiC*-Substraten zeigte sich, dass der verwendete *SiC*-Polytype keinen Einfluss auf die grundlegenden Wachstumsmechanismen hat, was in Übereinstimmung mit [146] steht. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf eine strikte Unterscheidung von *4H*- und *6H-SiC* verzichtet. Des Weiteren hatte der Fehlorientierungswinkel im untersuchten Parameterbereich (Verkipfung der $\langle 0001 \rangle$ -Substratnormale lag zwischen $4 - 8^\circ$ in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtung) keine relevanten Eigenschaftsänderungen zur Folge, so dass im Rahmen dieser Arbeit keine systematischen Untersuchungen des Wachstums in Abhängigkeit des Fehlorientierungswinkels durchgeführt wurden.

Kurzzeitversuche mit Wachstumszeiten (entspricht Haltezeiten bei Maximaltemperatur) von $t = 2 \text{ min}$ bei Erreichen der Züchtungstemperatur wurden simultan („dual seeding“) auf *Si*- und *C*-polaren *SiC*-Substraten unter Standardzüchtungsbedingungen durchgeführt. Das Temperaturfeld mit Substrattemperaturen von $1850 \pm 10^\circ\text{C}$ entspricht dem der Simulation in Abb. 52 und der eingestellte Temperaturgradient liegt in der Größenordnung vergleichbarer Publikationen, z. B. [147]. Sowohl niedrigere als auch höhere Substrattemperaturen führen zu einer stärkeren Zerstörung des *SiC*-Substrates. Bei niedrigeren Temperaturen sind die *AlN*-Wachstumsrate und die Oberflächendiffusion so gering, dass Teile des Substrates länger der Al_2O_3 -Ätzung ausgesetzt sind. Bei zu hohen Substrattemperaturen beginnt sich das *SiC* thermisch zu zersetzen.

Entsprechend dem radialen Temperaturgradienten über den halbkreisförmigen („dual seed“) *SiC*-Substraten können verschiedene Wachstumsstadien im selben Wachstumsversuch untersucht werden. Im Zentrum der zweiteiligen *SiC*-Anordnung ist das Wachstum am weitesten fortgeschritten, die Ränder entlang der Halbkreise zeigen aufgrund geringer Übersättigung frühere Wachstumsstadien. Die hergestellten Proben sind mittels REM, HRTEM und EDX charakterisiert worden.

Eine Zusammenstellung von REM-Aufnahmen einzelner Wachstumsstadien beider Polaritäten ist in Abb. 55 gezeigt.

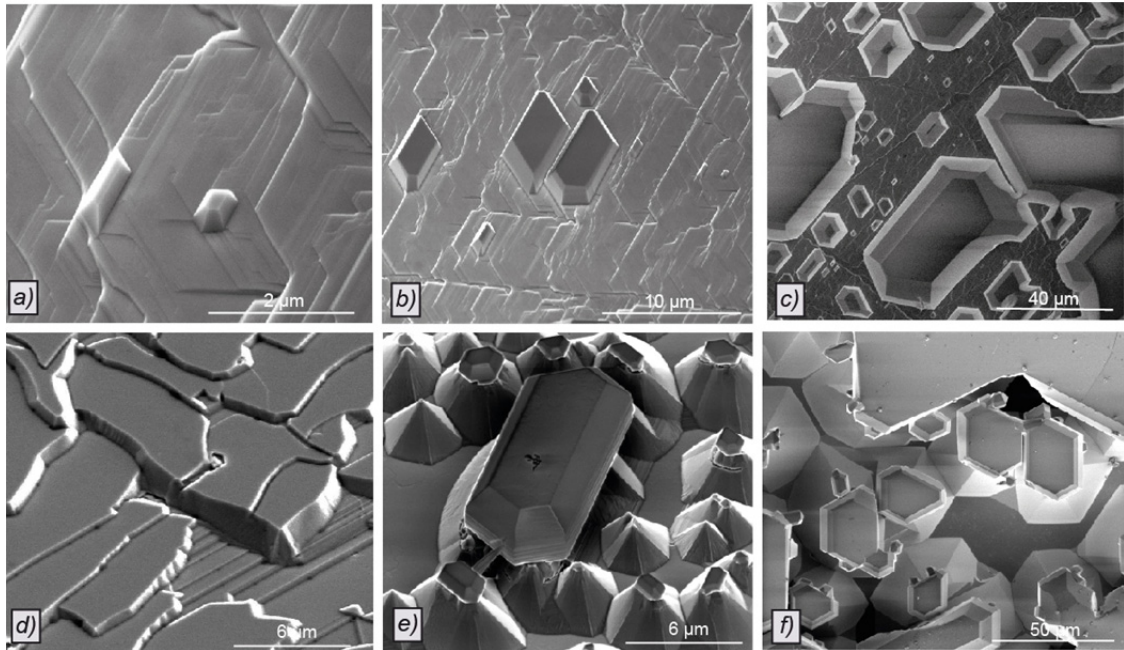


Abb. 55: REM-Aufnahmen von AlN auf 4° off orientierten SiC-Wafern (Kurzzeitwachstumsversuch)
a-c) Ankeimstadien auf C-polarem SiC mit zunehmendem Wachstumsfortschritt ; d-f) Ankeimstadien
auf Si-polarem SiC mit zunehmendem Wachstumsfortschritt

Das C-polare Substrat (Abb. 55a-c) zeigt Oberflächenstufen, die aus geradlinigen, entlang der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtungen ausgerichteten, Segmenten bestehen. Die Höhe h der Makrostufen ist $\approx 150 \text{ nm}$, die Terrassenweite w liegt bei $1 - 2 \mu\text{m}$. Erste kristallografisch geformte AlN-Inseln nukleieren entlang der $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Makrostufen epitaktisch. Mit fortschreitendem Wachstum koaleszieren die einzelnen AlN-Inseln zu einer geschlossenen Schicht. Die Ätzgrubendichte einer gerade geschlossenen AlN-Schicht fluktuiert im Bereich von $EPD = 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (Abb. 56).

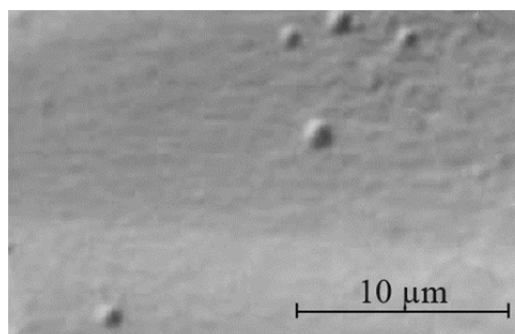


Abb. 56: Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahme einer in KOH/NaOH-Schmelze defektselektiv geätzten Al-polaren as-grown Oberfläche (auf C-polarem SiC gewachsen)

Beim Einsatz von einem Si-polaren SiC-Substrat (Abb. 55d-f) sind die sich bildenden Makrostufen weniger regelmäßig und zeigen eine eher blättchenförmige Struktur. Sowohl die Höhe h als auch die Terrassenweite w sind weitaus größer als bei dem C-polaren SiC ($h = 2,5 - 5 \mu\text{m}$,

$w = 10 - 50 \mu\text{m}$, Abb. 55d). Im nächsten Wachstumsstadium sind die Makrostufen teilweise bedeckt mit sechszählig facettierten *SiC*-Pyramiden. Dabei entspricht die Höhe der Pyramiden der nächstgelegenen höheren Makrostufe. Auf der Spitze jeder *SiC*-Pyramide befindet sich eine hexagonale *AlN*-Insel (Abb. 55e). Im folgenden Schritt wachsen die *AlN*-Inseln auf den *SiC*-Pyramiden lateral aus und koaleszieren (Abb. 55f). Die Ätzgrubendichte dieser *AlN*-Schichten liegt mit $EPD = 5 \cdot 10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ mehr als eine Größenordnung über den Werten der auf *C*-polarem *SiC* gewachsenen *AlN*-Schichten (Abb. 57).

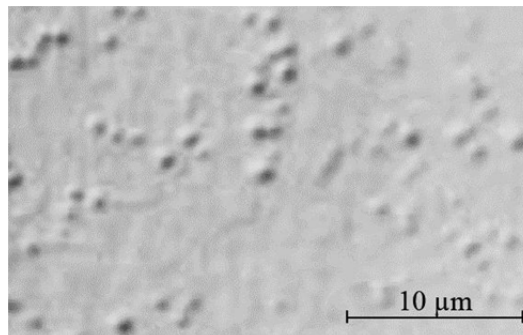


Abb. 57: Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahme einer in *KOH/NaOH*-Schmelze defektselektiv geätzten *Al*-polaren as-grown Oberfläche (auf *Si*-polarem *SiC* gewachsen)

Zusätzlich zu den Studien der Oberflächenmorphologie mittels REM sind HRTEM-Untersuchungen der *SiC/AlN*-Grenzfläche unternommen worden. Auf *Si*-polaren *SiC* wächst *AlN* *Al*-polar an. Inversionsdomänen sind nicht gefunden worden.

Auf *C*-polaren *SiC* hingegen sind sowohl *N*-polare als auch *Al*-polare Bereiche vorhanden. Die *Al*-polaren Bereiche sind über die gesamte Probendicke stabil und weisen keine Stapelfehler an der Grenzschicht auf (Abb. 58a). Die *N*-polaren Gebiete zeigen typischerweise im Abstand von $10 - 100 \text{ nm}$ von der Grenzfläche Inversionsdomänen, in denen das Wachstum zu *Al*-polar wechselt (Abb. 58b).

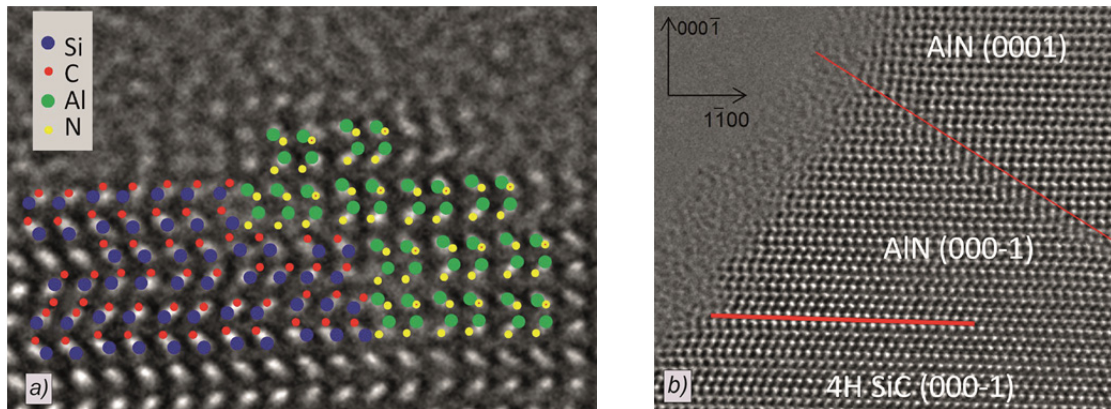


Abb. 58: HRTEM-Aufnahmen der Grenzschicht zwischen C-polaren SiC und AlN; a) Al-polares Anwachsen von AlN; b) N-polares Anwachsen von AlN mit Inversionsdomänen im Abstand von 10 – 100 nm von der Grenzschicht

EDX-Untersuchungen offenbaren auch eine Abhängigkeit der Ätzreaktionen von der verwendeten Substratpolarität. Im Falle des C-polaren Wachstums zeigen die EDX-Maps neben SiC und AlN einen kleinen Anteil Sauerstoff, der nicht klar einer bestimmten Oxidphase zuordenbar ist (Abb. 59).

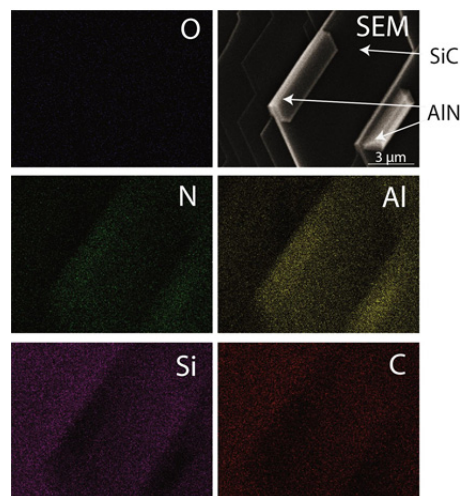


Abb. 59: Elementspezifisches EDX-Map von AlN auf C-polarem SiC (Kurzzeitwachstumsversuch)

Beim Si-polaren Wachstum hingegen konnten zusätzlich zu SiC und AlN die Fremdphasen Si_3N_4 , Al_2O_3 und SiO_2 eindeutig identifiziert werden (Abb. 60). Zusätzliche EDX-Maps, bei denen die gewachsene AlN-Schicht mittels fokussierten Ionenstrahls (FIB) bis unter die SiC/AlN-Grenzfläche freigelegt worden ist, zeigen einen geschlossenen und abrupten Übergang von SiC zu AlN. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum von Yazdi et al. [120] vorgestellten Modell auf Basis einer SiC - AlN-Legierung.

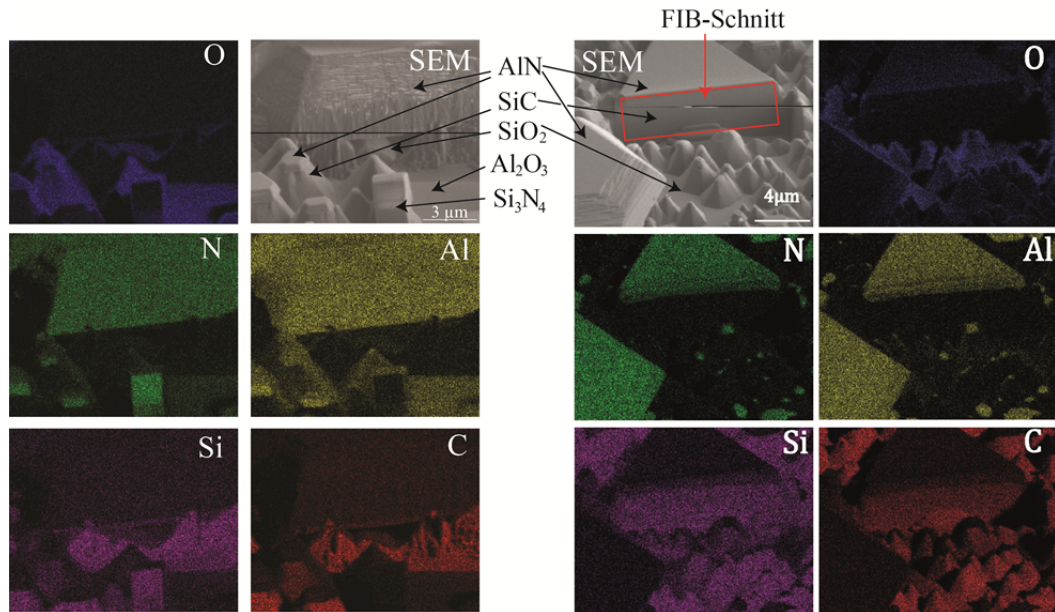


Abb. 60: EDX-Map von AlN auf Si-polarem SiC (Kurzzeitversuch)

Abb. 61: EDX-Map von AlN auf Si-polarem SiC mit FIB-Schnitt durch die Grenzfläche (Kurzzeitversuch)

Weitere HRTEM-Untersuchungen zeigen beim Wachstum auf C- und Si-polarem SiC kleine Einschlüsse direkt an der SiC/AlN-Grenzfläche, welche als α -Al₂CO identifiziert worden sind. Sowohl die gemessene Gitterkonstante ($c = 0,508 \text{ nm}$ [261]) als auch der (10 $\bar{1}$ 0)-Peak des XRD 2 θ -Scans stimmen gut mit den Literaturdaten der α -Al₂CO-Phase überein.

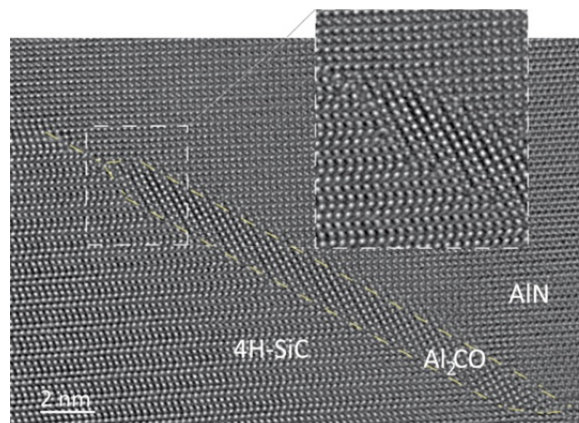


Abb. 62: HRTEM-Aufnahme eines α -Al₂CO -Einschlusses an der Si-polaren SiC/AlN-Grenzfläche

Zusammenfassend kann für den Ankeimprozess festgehalten werden:

- (i) Das C-polare SiC-Substrat wird durch den thermo-chemischen Angriff weniger strukturiert als das Si-polare SiC.

- (ii) Die Defektdichte (Ätzgrubendichte) auf den gewachsenen AlN-Inseln ist beim Wachstum auf C-polarem SiC um mehr als eine Größenordnung geringer als auf Si-polarem SiC.
- (iii) Die in Abschnitt 6.2.2 postulierten kondensierten Fremdphasen SiO_2 , Si_3N_4 , und Al_2O_3 konnten nur bei der Züchtung auf Si-polarem SiC nachgewiesen werden.

Die Erkenntnisse aus den oben gezeigten Anwachsversuchen und aus den in 6.2.2 vorgestellten thermo-chemischen Reaktionen werden im folgenden Abschnitt in Anwachsmodelle für die Züchtung auf C- und Si-polarem SiC zusammengeführt.

6.2.3.2 Anwachsmodelle für die AlN-Züchtung auf SiC

Wie in 6.3.3.1 gezeigt, unterscheiden sich die Anwachsmodi zwischen den zwei SiC-Polaritäten erheblich. Ein entscheidender Hinweis für die beobachteten Unterschiede zwischen Si- und C-polarem SiC ist das stark anisotrope Oxidationsverhalten von SiC. Bisher veröffentlichte Studien zur Oxidation von SiC an Luft zeigen die höchsten Oxidationsraten auf der C-polaren Fläche und die niedrigsten Oxidationsraten auf der Si-polaren Fläche [262-264].

Bei der AlN-Züchtung sind anfänglich zwei parallel ablaufende konkurrierende Prozesse zu beobachten, die Ätzung des SiC und das AlN-Inselwachstum. Die anisotrope Ätzung mittels $\text{Al}_2\text{O}(g)$ ist Ausdruck unterschiedlichen kinetischen Verhaltens und führt zu unterschiedlichen Zersetzungsbildern auf den beiden Substratpolaritäten. Daraus resultieren unterschiedliche Wachstumsmodi, die bei der Modellbildung im Folgenden getrennt betrachtet werden.

Wachstum von AlN auf C-polarem SiC

Während das Substrat auf Züchtungstemperatur aufgeheizt wird, oxidiert die Oberfläche des SiC-Substrates und wird durch die Bildung der volatilen Reaktionsprodukte $\text{CO}(g)$ und $\text{SiO}(g)$ abgetragen. Bei diesem Ätzprozess entstehen makroskopische SiC-Stufen mit einer Höhe von $\approx 150 \text{ nm}$. Die Oxidation der Oberfläche wird in den Reaktionsgleichungen (51)-(52) beschrieben.

Zwischen den Makrostufen existieren ausgedehnte Terrassen, auf denen sich AlN-Inseln an den $(000\bar{1})$ SiC-Stufenkanten bilden (Abb. 63a, Abb. 55a). Mit fortschreitender Wachstumszeit wachsen die AlN-Inseln lateral und vertikal und relaxieren unter Bildung eines Fehlanpassungsversetzungsnetzwerkes (Abb. 63b, Abb. 55b). In einem weiteren Schritt koaleszieren die einzelnen AlN-Inseln zu einer geschlossenen Schicht (Abb. 63c, Abb. 55c).

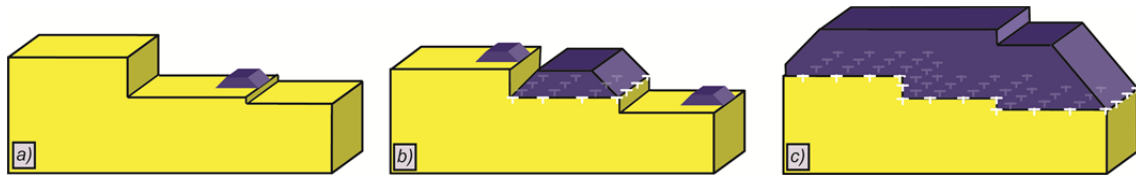


Abb. 63: Anwachsmodeill für das Wachstum auf C-polarem SiC; a) SiC-Makrostufen mit ersten pseudomorph aufgewachsenen 3D- AlN-Inseln; b) Auswachsen der AlN-Inseln und plastische Relaxation unter Bildung eines Fehlanpassungsversetzungsnetzwerks, c) koaleszierte AlN-Schicht mit geschlossener SiC/AlN-Grenzfläche

Das 3D-Wachstum ist thermodynamisch begünstigt, da die in der aufwachsenden Schicht gespeicherte Verzerrungsenergie elastisch relaxiert werden kann. Bei Wachstumsmethoden wie der MBE oder der MOCVD wird das thermodynamisch günstige 3D-Wachstum kinetisch unterdrückt. Bedingt durch die niedrigeren Wachstumstemperaturen bei diesen Methoden ergeben sich geringere Diffusionslängen auf der Oberfläche als bei dem PVT-Verfahren.

Die beim 3D-Wachstum auftretenden Scherspannungen an den Kanten der 3D-Inselbasalebene resultieren in einem a-Typ-Versetzungsnetzwerk in der Grenzschicht, welches die Fehlpassung kompensiert, ohne dass das AlN-Volumen an der Versetzungsbildung teilnimmt. Die typischerweise ausgeprägte (0001)-Facette und die hohe Oberflächendiffusion fördern das laterale Wachstum der AlN-Inseln mit den größten Wachstumsgeschwindigkeiten senkrecht zu (0001), welches die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen in starkem Maße unterdrückt. Gleiches gilt für das laterale Überwachsen schon vorhandener AlN-Inseln. Hierbei bildet sich ein Versetzungsnetzwerk in semipolaren Facetten aus, die Spannungen relaxieren in dieser Facette vollständig. Die obere AlN-Schicht wächst über relaxiertes AlN ohne Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen.

Wachstum von AlN auf Si-polarem SiC

Beim Wachstum auf Si-polarem SiC führen die beiden konkurrierenden Prozesse, die Anätzung des SiC und das AlN-Inselwachstum, zu einer stark strukturierten SiC-Oberfläche. Eine maßgebliche Ursache ist die geringste Oxidations- und Ätzrate der Si-polaren Fläche. An Kristalldefekten (wie Versetzungen) vollzieht sich somit die Ätzung schneller und es bilden sich Gruben mit rhomboedrischer Facettierung aus. Entsprechend der höheren Ätzraten aller anderen Kristallorientierungen, verglichen mit der Si-polaren Fläche, vergrößern sich die Ätzgruben lateral und bilden neue Si-polare Flächen (Makrostufen) auf einer tieferen Ebene aus (Abb. 55d).

Während des anfänglichen AlN-Wachstums werden die Makrostufen teilweise von pseudomorph 3D- AlN-Inseln bedeckt, welche das darunterliegende SiC abdecken und vor weiterer Oxi-

dation schützen. Zeitgleich ist die ungeschützte *SiC*- Substratoberfläche dem $Al_2O(g)$ - Fluss ausgesetzt und wird oxidiert. Dies führt zur Bildung weiterer, tiefer liegender *Si*-polarer *SiC* Makrostufen. Als Reaktionsprodukte der Ätzung des *SiC* mit $Al_2O(g)$ entstehen die Fremdphasen SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 und Al_2CO .

Mit zunehmender Wachstumszeit verringert sich der $Al_2O(g)$ -Fluss im Wachstumsraum und damit die Ätzrate des Substrates. Die resultierende Oberflächenstruktur ist gekennzeichnet durch die in Abb. 64a und Abb. 55e dargestellten 3D- *AlN*-Inseln mit darunter liegenden *SiC*-Pyramidenstümpfen. Im nächsten Schritt wachsen die *AlN*-Inseln lateral über die *SiC*-Pyramidenstümpfen aus. Die Wachstumsspezies werden ähnlich wie bei freistehenden Kristallen über die Gasphase transportiert. Die Fehlpassungsspannungen werden durch die Bildung von 60° a-Typ Fehlpassungsversetzungen in der Grenzschicht (Abb. 64b, Abb. 55e-f) relaxiert. Da die Versetzungsbildung ein statistischer Prozess ist, verteilen sich die Burgersvektoren der Fehlpassungsversetzungen entsprechend statistisch auf die drei möglichen a-Typ Burgersvektoren. Dies hat eine gegenseitige azimutale Verdrehung der Wachstumsinseln zur Folge. Die mit fortschreitendem Wachstum koaleszierenden *AlN*-Inseln bilden eine geschlossene Schicht, die durch Kleinwinkelkorngrenzen und Versetzungen an den Vereinigungsflächen der *AlN*-Inseln gekennzeichnet ist (Abb. 64c, Abb. 55f). Unter der *AlN*-Schicht verbleiben Hohlräume zwischen den *SiC*-Pyramidenstümpfen.

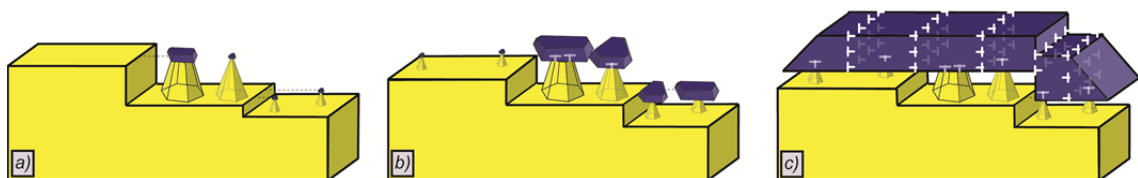


Abb. 64: Anwachsmodell für das Wachstum auf *Si*-polarem *SiC*; a) *SiC* –Makrostufen mit ersten pseudomorph aufgewachsenen 3D- *AlN*-Inseln, mit darunter befindlichen hexagonalen *SiC* Pyramidenstümpfen; b) laterales Auswachsen der *AlN*-Inseln; c) Koaleszieren der *AlN*-Inseln mit Versetzungsbildung

Es gibt zwei Ursachen für die höhere Defektdichte ($EPD = 5 \cdot 10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$) verglichen zu dem Wachstum auf *C*-polarem *SiC*:

- (i) die azimutale Verdrehung der über den Hohlräumen koaleszierenden *AlN*-Inseln gegenüber dem Substrat,
- (ii) die vermehrte Bildung der Fremdphasen SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 und Al_2CO

Die in den Kapiteln 6.2.2 - 6.2.3.2 herausgearbeiteten thermo-chemischen Prozesse und Wachstumsmodi in den Anfangsstadien des *AlN*-Wachstums haben maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Volumenkristalle, welche im nächsten Abschnitt präsentiert werden.

6.2.3.3 Strukturelle Eigenschaften der AlN-Volumenkristalle

In Langzeitzüchtungsversuchen (Versuchszeiten zwischen 48 – 96 h) sind *AlN*-Einkristalle auf beiden *SiC*-Substratpolaritäten mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von bis zu 6 mm gezüchtet worden. Größere Kristalldicken konnten nicht erreicht werden, da ab einer Dicke von 4 – 6 mm der benötigte große axiale Temperaturgradient nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Die Wachstumsphasengrenze wird dann instabil und polykristallines Wachstum setzt ein.

Als Substrattemperatur wurde, identisch zu den Kurzzeitversuchen und der Temperaturfeldsimulation (Abb. 52), $1850 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt. Entsprechend den in 6.2.3.2 vorgestellten unterschiedlichen Anwachsmodellen werden die *C*-und *Si*-polaren Züchtungsergebnisse getrennt betrachtet.

Versetzungsdichte und kristalline Perfektion von AlN auf C-polarem SiC

Die *AlN*-Oberfläche auf *C*-polarem *SiC* ist durch ausgeprägte Makrostufen, d. h. durch „step bunching“ und eine definierte (0001)-Facette gekennzeichnet (Abb. 65a). Die Ätzgrubendichte schwankt zwischen $EPD = 5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (Abb. 65b) und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die der dünnen *AlN*-Schichten der Kurzzeitversuche. Versetzungsrekombination und -annihilation sind also nicht bestimmend für die Ausbildung der Versetzungspopulation von *AlN*-Volumenkristallen.

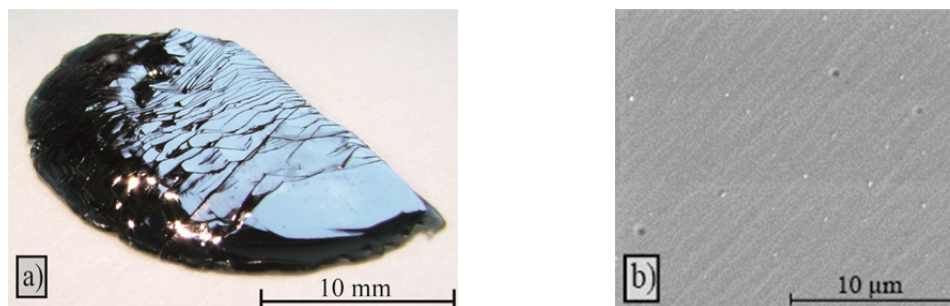


Abb. 65: Auf 7° off orientiertem *C*-polarem *SiC* gewachsener *Al*-polarer *AlN*-Volumenkristall; a) as-grown Oberfläche eines $\varnothing 35 \text{ mm}$ Einkristalls, b) REM-Aufnahme der as-grown *AlN*-Oberfläche nach den Ätzen mit geschmolzener *NaOH/KOH*-Lösung

Zur makroskopischen Charakterisierung der kristallinen Perfektion wurden Rockingkurven der (0002)- und (11 $\bar{2}$ 4)- Reflexe der „as-grown“-Oberfläche aufgenommen. Messungen bei offenem Detektor, bei denen der Primärstrahl die gesamte Probenbreite von $\approx 35\text{ mm}$ abdeckt, zeigen mehrere Peaks über einen Bereich von $\approx 0,1^\circ$ (Abb. 66a), was auf Kleinwinkelkorngrenzen hinweist. Weitere Messungen unter Benutzung von Primärstrahl- und Detektorblenden, die auf den stärksten Peak optimiert wurden, ergeben Halbwertsbreiten (FWHM) von $\approx 50\text{ arcsec}$ (Abb. 66b) und 70 arcsec in den (0002)- und (11 $\bar{2}$ 4)- Reflektionen.

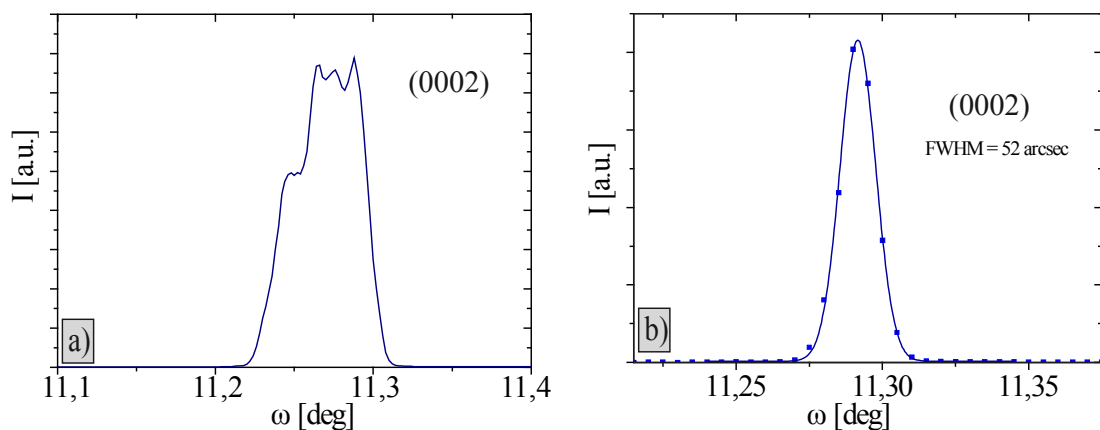


Abb. 66: (0002) Rocking-Kurven der auf *C*-polaren *SiC* gewachsenen *Al*-polaren *AlN* as-grown Oberfläche, a) gemessen mit offenem Detektor über die gesamte Probenbreite von 35 mm ; b) gemessen mit $0,5\text{ mm}$ Primärstrahlblende und 1 mm Detektorblende

Querschnitts-HRTEM-Aufnahmen der *SiC*/*AlN*-Grenzschicht zeigen eine geschlossene, ebene Grenzfläche mit einem perfekten Versetzungsnetzwerk (Abb. 67). Über eine Länge von $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$ sind unter (0002)-Reflexion (*c*-Typ- und *a* + *c*-Typversetzungen darstellbar) und (1 $\bar{1}$ 00)-Reflexion (*a*-Typ- und *a* + *c*-Typversetzungen darstellbar) keine Threadingversetzungen erkennbar. Das *AlN*-Volumen nimmt an der Versetzungsbildung nicht teil und Kletttervorgänge spielen bei den niedrigen Temperaturen – bezogen auf den (hypothetischen) *AlN*-Schmelzpunkt – keine signifikante Rolle.

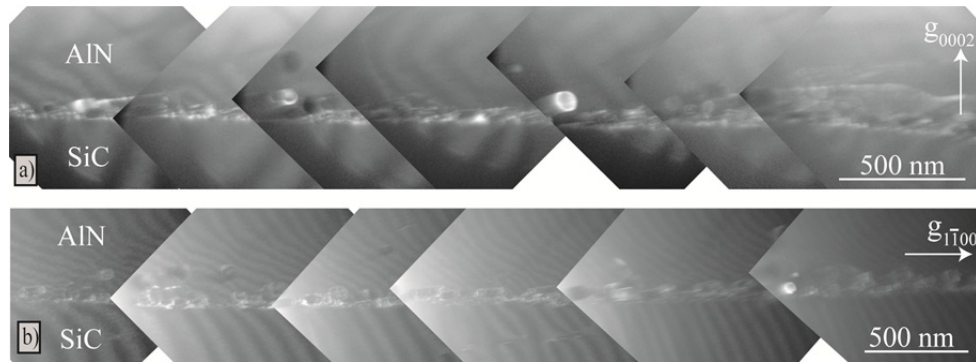


Abb. 67: Querschnitt-HRTEM-Aufnahmen der *SiC/AlN*-Grenzfläche unter (0002)- und (1 $\bar{1}$ 00)-Braggbedingungen (auf *C*-polaren *SiC* gewachsen)

Versetzungsdichte und kristalline Perfektion von *AlN* auf *Si*-polarem *SiC*

Beim Wachstum von *AlN* auf *Si*-polarem *SiC* werden im Gegensatz zum *C*-polaren *SiC* unabhängig von der Wachstumszeit weder „step bunching“ noch ausgeprägte (0001)-Facetten beobachtet. Die Wachstumsoberfläche ist stark aufgeraut und zerklüftet. Die Ätzgrubendichte liegt im Bereich von $EPD \approx 10^7 \text{ cm}^{-2}$ und ist ebenfalls mit den Werten im Anwachsstadium vergleichbar.

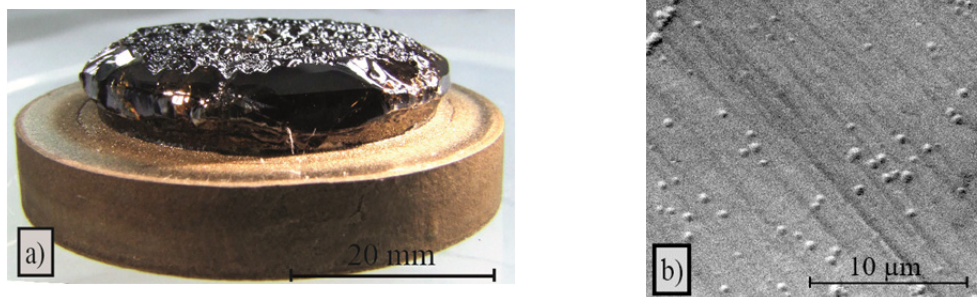


Abb. 68: Auf 7° off orientierten *Si*-polarem *SiC* gewachsener *Al*-polarer *AlN*-Volumenkristall; a) as-grown Oberfläche eines Ø35 mm Kristalls; REM-Aufnahme der as-grown *AlN*-Oberfläche nach dem Ätzen mit geschmolzener *NaOH/KOH*-Lösung

Die erhöhten Defektdichten werden auch durch Rockingkurven bestätigt. Die mit offenem Detektor an polierten Oberflächen ermittelten Kurven zeigen mehrere Peaks, die über einen Winkelbereich von $\approx 0,6^\circ$ streuen (Abb. 69a) und damit um eine halbe Größenordnung höher liegen als beim Wachstum auf *C*-polarem *SiC*. Unter Benutzung von Primärstrahl- und Detektorblenden wurden Halbwertsbreiten von rund 100 *arcsec* (Abb. 69b) und 125 *arcsec* in den (0002)- und (11 $\bar{2}$ 4)-Reflektionen gemessen. Seitenpeaks sind trotz Blendeneinsatz sichtbar.

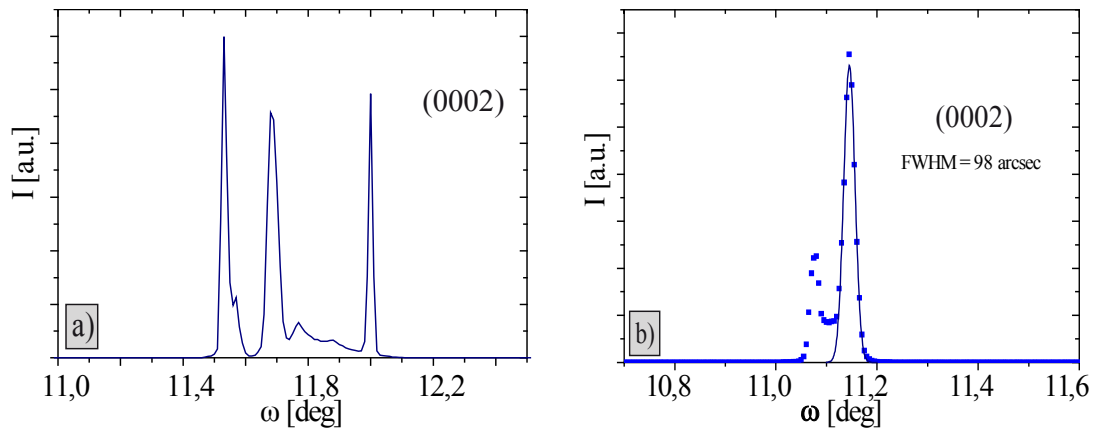


Abb. 69: (0002) Rocking-Kurven der auf *Si*-polaren *SiC* gewachsenen und mechanisch polierten *Al*-polaren *AlN* Oberfläche, a) gemessen mit offenem Detektor über die gesamte Probenbreite von 35 mm; b) gemessen mit 0,5 mm Primärstrahlblende und 1 mm Detektorblende

Die HRTEM- Analysen der *SiC*/*AlN*-Grenzfläche zeigen eine geschlossene Schicht (Abb. 70). Die Hohlräume zwischen den *SiC*-Pyramidenstümpfen sind im Laufe des Volumenkristallwachstums teilweise zugewachsen. Die entstandene Grenzfläche ist strukturiert und weniger eben als beim Wachstum auf *C*-polaren *SiC*- Substraten. Kleinwinkelkorngrenzen und Threadingversetzungen bilden sich an den Vereinigungsflächen der *AlN*-Inseln. Das *AlN*-Volumen nimmt hierbei an der Versetzungsbildung teil.

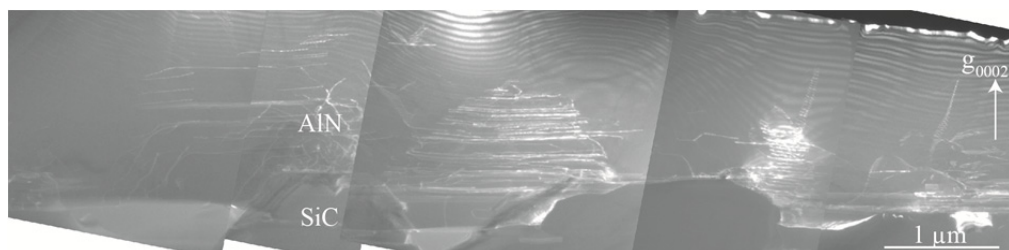


Abb. 70: Querschnitt-HRTEM-Aufnahmen der *SiC*/*AlN*-Grenzfläche unter (0002)-Braggbedingung (auf *Si*-polaren *SiC* gewachsen)

Neben den in Kapitel 6.2.3.2 vorgestellten Ursachen der höheren Defektdichten für das Wachstum auf *Si*-polarem *SiC* im Ankeimstadium – die größeren Verkipfungswinkel zwischen den lateral wachsenden *AlN*-Inseln und der höhere Fremdphasenanteil - kommt bei der Volumenkristallzüchtung ein weiterer Faktor hinzu: An den anfänglich vorhandenen Hohlräumen an der Grenzfläche zwischen Substrat und wachsendem Kristall kommt mit fortlaufender Züchtungsdauer der Effekt der Rückseitensublimation zum Tragen. Hierbei geht bereits abgeschiedenes *AlN* wieder in die Gasphase über und wird in Richtung des Temperaturgradienten weitertransportiert. Dies geschieht über einen Sublimations-/ Rekondensationsprozess in Hohlräumen mit

Ausdehnungen von bis zu einigen hundert Mikrometern: Die heißere AlN-Begrenzung der Hohlräume zerfällt durch Sublimation in die volatilen Spezies Al und N, welche an der kälteren Hohlraumbegrenzung rekondensieren. Dabei werden die bei dem Anwachsstadium erzeugten Hohlräume an der SiC/AlN-Grenzfläche mit AlN gefüllt und resultieren in der dichten und geschlossenen Grenzschicht. Die Hohlräume folgen der Wachstumsfront mit etwa der makroskopischen Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls. Diese Umsublimation im Kristallvolumen führt zu einer erheblichen Verminderung der kristallinen Perfektion.

6.2.3.4 Defektanalyse an Längsschnitten mittels EDX und optischer Spektroskopie

Durch die Zersetzungsprozesse des SiC im Züchtungsanfangsstadium finden sich im Wachstumsraum neben den Majoritätsspezies Al und N auch volatile C-, Si- und O- haltige Reaktionsprodukte (Gleichungen (51) - (56)). Deren Konzentration nimmt mit fortschreitender Prozessdauer ab, da einerseits eine Bedeckung des SiC mit AlN ein weiteres Freisetzen von C-, Si- Spezies minimiert und andererseits die Abreicherung von $Al_2O_3(g)$ zu einer Verringerung der Ätzreaktionen und zu einer Verarmung an O- haltigen Spezies führt.

EDX-Messungen an Querschliffen von AlN-Volumenkristallen entlang der Wachstumsrichtung zeigen unabhängig von der gewählten Substratpolarität, dass der Si-Gehalt von der Grenzfläche Substrat/Schicht zur Oberfläche von $\approx 6,5 \text{ mol-\%}$ auf $\approx 2 \text{ mol-\%}$ abnimmt (Schichtdicke $500 \mu\text{m}$, Abb. 71a). Die O-Gehalte bewegen sich nahe der Nachweisgrenze für EDX von $\approx 0,2 \text{ \%}$ und sind wegen möglicher nachträglicher Oberflächenoxidaionsprozesse für eine fundierte Aussage nicht ausreichend belastbar. Ähnliches gilt für die C-Gehalte, deren quantitative Analyse mittels EDX durch die oberflächliche C-Anreicherung am Messfleck durch den Zerfall von Kohlenwasserstoffen extrem unzuverlässig ist. Eine Zunahme an C ist dennoch bei dem sprunghaften farblichen Übergang von gelb zu blau im AlN-Kristall eindeutig nachweisbar.

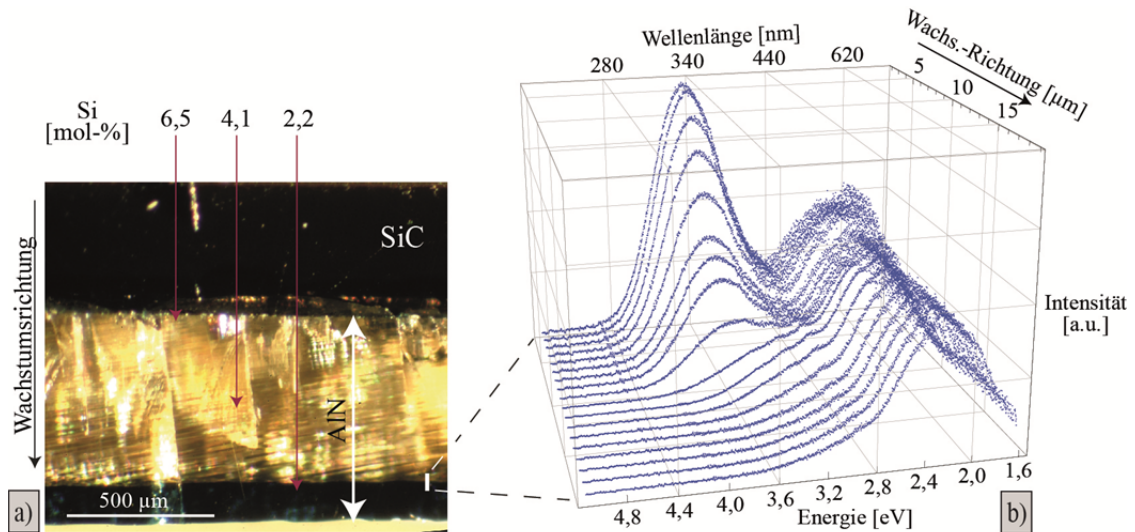


Abb. 71: Querschliff eines auf *C*-polaren *SiC* gewachsenen *AlN*-Volumenkristalls; a) lichtmikroskopisches Schliffbild der *SiC*/*AlN*-Grenzfläche sowie des farblichen Übergangs (gelb – blau) im *AlN*-Kristall mit EDX-Angaben zum *Si*-Gehalt; b) Kathodolumineszenzspektren bei dem *AlN*-Farbwechsel

Ursache für den Farbübergang ist der abrupte Zugang von Kohlenstoff, welcher aus dem den Tiegel umgebenden Graphitsetup stammt. Diese Kohlenstoffzufuhr wird ermöglicht, wenn sich das Substrat, wie in Abb. 53 gezeigt, am Rand aufgrund einer Untersättigung auflöst und ein direkter Zugang zum Graphit entsteht. Der Mechanismus der Blaufärbung ist nicht abschließend geklärt. Einen Hinweis geben 1959 von G. Long und L. M. Foster publizierte Untersuchungen [264], welche die Farbzentren auf geringe Anteile der Al_2CO -Phase im *AlN* zurückführen.

Weitere Hinweise für eine erhöhte Kohlenstoffkontamination im blauen Bereich des Kristalls ergeben sich aus Kathodolumineszenzspektren (CL) im Bereich des gelb-blauen Farbübergangs. Eine Defektbande bei $\approx 340\text{ nm}$, welche der *Al*-Vakanz zugeordnet wird [265] und im gelben Bereich des Kristalls das Spektrum dominiert, ist im blau gefärbten Bereich nicht mehr beobachtbar (Abb. 71b). Diese Bande tritt ausschließlich in leicht n-leitfähigen *AlN*-Kristallen auf, die üblicherweise auf *SiC* gezüchtet wurden. Die n-Leitung wird Siliziumdonatoren Si_{Al} zugeordnet, die durch Oxidation des *SiC*-Substrates in die Gasphase gelangt sind und während des *AlN*-Wachstums in den Kristall eingebaut werden. Elektrische Messungen belegen, dass sich das Fermi-Niveau zwischen $500\text{ meV} - 800\text{ meV}$ unterhalb der Leitungsbandkante befindet [266] (Abb. 72a). Aus ab-initio Rechnungen in der Literatur ist bekannt, dass die Bildungsenergie für *Al*-Vakanzen mit zunehmender n-Dotierung sinkt und sogar negativ wird, was deren Entstehung stark begünstigt (Abb. 72c, [230, 267]). Eine Erklärung des plötzlichen Abfalls der Defektlumineszenz im blauen Bereich ergibt sich aus der Absenkung des Fermi-niveaus durch den vermehrten Einbau von Kohlenstoff auf Stickstoffplatz C_N , welcher als Akzeptor wirkt [268]. Durch diesen

zweiten, dominierenden Akzeptor wird das Fermi-niveau stark abgesenkt, wobei die Bildungsenergie für Al-Vakanzen steigt und deren Entstehung unterdrückt wird (Abb. 72b). Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass Kristalle im blauen Bereich keine Leitfähigkeit mehr aufweisen und sich unter dem Elektronenstrahl im REM stark aufladen. Durch verminderte Konzentration der Al-Vakanzen im blauen Bereich ist auch die Lumineszenzbande bei 340 nm nicht mehr beobachtbar.

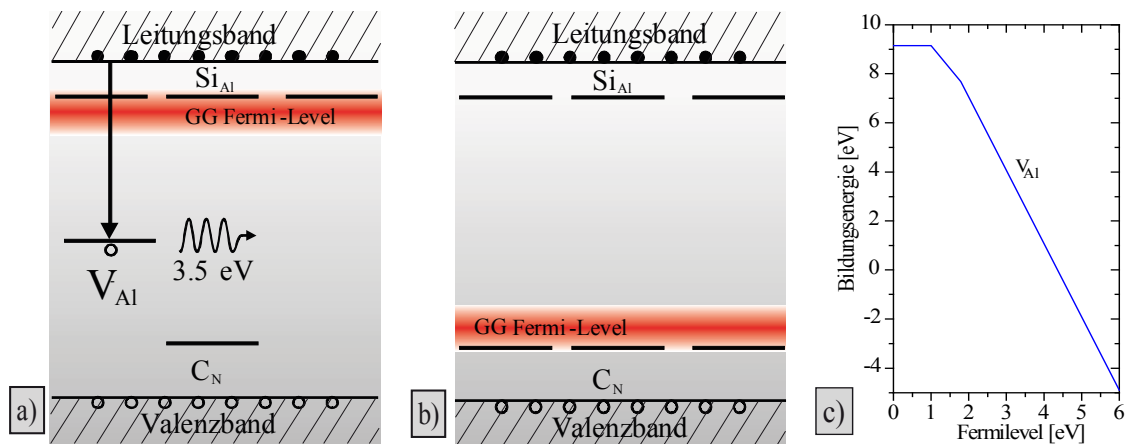


Abb. 72: Störstellenmodell in Abhängigkeit der C-Konzentration; a) Auftreten der Al-Defektlumineszenz bei geringen C-Konzentrationen; b) Unterdrückung der Defektlumineszenz bei hohen C-Konzentrationen; c) Bildungsenergie der Al-Vakanz in Abhängigkeit des Fermi-niveaus [265]

6.2.4 Resümee

Die Substratpolarität des SiC beeinflusst die kristalline Perfektion von AlN beim heteroepitaktischen Wachstum maßgeblich. AlN auf C-polarem SiC weist, verglichen mit AlN auf Si-polarem SiC, um zwei Größenordnungen geringere Ätzgrubendichten, schmalere Rockingkurven und eine geringere Mosaizität auf. Ursache hierfür sind die Unterschiede im Wachstums- und Relaxationsprozess der aufwachsenden Schicht, die durch die anisotrope Ätzung des SiC-Substrates durch in der Wachstumskammer befindliche $Al_2O(g)$ -Spezies hervorgerufen werden. Dieser Prozess hat zwei wesentliche Effekte zur Folge:

- (i) Auf der durch makroskopische Terrassen und „step bunches“ charakterisierten C-polaren SiC-Oberfläche nukleieren AlN-Inseln in 3D-Strukturen. Die Grenzfläche ist eben und geschlossen. Ein perfektes Versetzungsnetzwerk in der Grenzschicht bildet sich aus. Beim Wachstum auf Si-polaren SiC kommt es aufgrund der pyramidal strukturierten Oberfläche zu höheren Versetzungsdichten und Kleinwinkelkorngrenzen. Die Rückseitensublimation zwischen den SiC-Pyramiden trägt zusätzlich zu der erhöhten Defektdichte bei.

- (ii) Die Bildung von Fremdphasen ist abhängig von der Substratpolarität. Während die Fremdphasen SiO_2 , Si_3N_4 , und Al_2O_3 beim Anwachsen auf *Si*-polaren *SiC* detektiert werden konnten, wurden beim Wachstum auf *C*-polaren *SiC* keine klar definierten kondensierten Oxidphasen mit EDX nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung ist der Ablauf der vollständigen Reaktionskette (51)-(56) im Falle des Wachstums auf *Si*-polaren *SiC* und der dominierenden Reaktionen (51), (52) und (56) beim *C*-polaren Wachstum. Die Ursache dieser unterschiedlichen Reaktionswege ist bisher nicht vollständig verstanden.

Die vermehrten Fremdphasen behindern beim Wachstum auf *Si*-polarem *SiC* das epitaktische Wachstum und verschlechtern die kristalline Perfektion des AlN-Volumenkristalls in erheblichem Maße.

Beide Effekte zeigen grundsätzliche Vorteile des Wachstums auf *C*-polarem *SiC* verglichen mit dem Wachstum auf *Si*-polarem *SiC*. Tab. 3 zeigt die Zusammenfassung der AlN-Eigenschaften in Abhängigkeit der Substratpolarität für das Anwachsstadium und für die Volumenkristalle.

Tab. 3: AlN -Eigenschaften in Abhängigkeit der SiC-Substratpolarität

			C-polares SiC-Substrat	Si-polares SiC-Substrat
Anwachs- stadium	SiC-Oberflächenmorphologie		Makrostufen, geradlinige entlang $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtungen ausgerichtete Segmente	hexagonal facettierte SiC-Pyramiden
	EPD [cm^{-2}] auf AlN-Inseln		$10^5 - 10^6$	$5 \cdot 10^6 - 10^8$
	AlN-Polarität		Al-polar (oder N-polar mit typischer Inversion nach $\approx 10 - 100 \text{ nm}$)	Al-polar
Volumen- kristalle	AlN as-grown Oberfläche		ausgeprägtes step bunching, (0001) Facette	kein step-bunching, stark zerklüftet
	EPD (as-grown) [cm^{-2}]		$5 \cdot 10^4 - 10^6$	$5 \cdot 10^6 - 10^7$
	FWHM [arcsec] (Einzelpeak)	(0002)	45 – 60	85 – 110
		(11 $\bar{2}$ 4)	65 – 80	110 – 125
	SiC/AlN-Grenzfläche		geschlossene, flache Grenzfläche, perfektes Versetzungsnetzwerk	überwiegend geschlossen, Ursprung von Kleinwinkelkorngrenzen und Schraubenversetzungen

Unabhängig von der Substratpolarität zeigen EDX-, und CL-Spektren einen hohen Gehalt an Fremdatomen (Si, C O) in den AlN Volumenkristallen, was die strukturellen und optischen Eigenschaften beeinträchtigt. Es konnte gezeigt werden, dass das Auftreten der Defektbande bei $\approx 340 \text{ nm}$ von dem Si/C -Verhältnis abhängt.

Eines der größten Probleme beim Abkühlen im heteroepitaktisch gewachsenen AlN ist die Rissbildung. Oftmals zeigen nur die Al-polaren Kristallendstücke eine rissfreie Oberfläche, Wafer aus tieferen Schichten zeigen hingegen ein Netzwerk aus Rissen und sind für eine weitere Keimpräparation untauglich (Abb. 71a, [269, 270]). Durch ein möglichst großes $t_{\text{AlN}}/t_{\text{SiC}}$ -Verhältnis kann die Rissdichte im AlN reduziert werden [257] (t_{AlN} - AlN-Schichtdicke, t_{SiC} - SiC-Substratdicke).

6.3 Züchtung freistehender AlN-Kristalle durch spontane Nukleation

6.3.1 Experimentelles

Der Züchtungsaufbau ist gegenüber dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Setup im Inneren des Tiegels modifiziert. Wie in Abb. 73 veranschaulicht, wurde die Menge des Quellmaterials auf $\approx 30 - 40\%$ des Tiegelvolumens reduziert. Zusätzlich wurde eine perforierte Zwischenebene aus Wolframblech als Nukleationsmöglichkeit für freistehende AlN-Kristalle eingebaut.

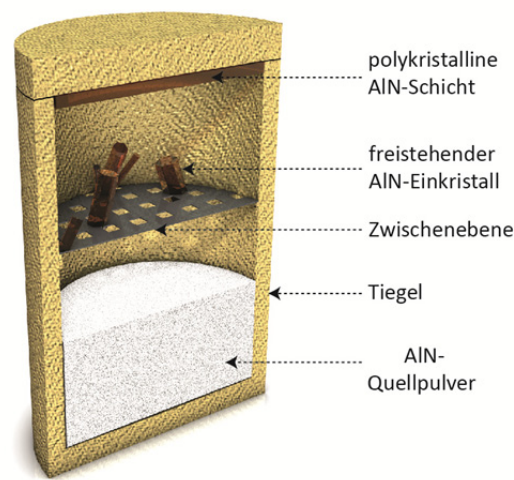


Abb. 73: Schema: Tiegel zur Züchtung von freistehenden AlN-Kristallen

In einer Wachstumsatmosphäre von 600 mbar hochreinem Stickstoff (99,999 %) wurden Züchtungsversuche bei Temperaturen von $T_{Wachs} = 2080^\circ\text{C} - 2200^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zusätzlich zu den gesinterten TaC-Tiegeln kamen bei $T_{Wachs} = 2200^\circ\text{C}$ W-Tiegel mit größeren Tiegeldurchmessern zum Einsatz, um ein freies Auswachsen zu größeren Kristallabmessungen zu gewährleisten. Die Versuchszeiten variierten zwischen 24 - 72 h. Das eingesetzte AlN-Quellpulver hatte einen Restsauerstoffgehalt von $< 300\text{ ppm}$.

6.3.2 Thermodynamische Vorbetrachtungen

Für die Züchtung perfekter freistehender AlN-Kristalle durch spontane Kristallisation im Mittelbereich des Tiegelvolumens existiert nur ein schmales Wachstumsgebiet mit einer moderaten Übersättigung.

Zu geringe Übersättigungen führen zu keinerlei Nukleation oder sehr geringen Wachstumsraten. Zu hohe Übersättigungen zeigen (i) eine hohe Nukleationsdichte, welche das freie Auswachsen der einzelnen Kristalle behindert und (ii) eine weniger stabile Wachstumsphasengrenze, welche

höhere Defektdichten generiert. Bei gegebenem Setup und konstantem Prozessdruck sind die variablen Prozessgrößen die Temperatur T_{Wachs} und die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{AlN-Quelle-Max} - T_{Wachs}$. Beide haben maßgeblichen Einfluss auf den Grad der Übersättigung S_{tot} an den vorgegebenen Nukleationszentren. Für die verwendeten Setups wurden die Übersättigung $S_{tot} = f(T_{Wachs}, \Delta T)$ in dem interessanten Bereich mit VirtualReactor (STR GmbH) berechnet. Für das TaC-Tiegel-Setup sind diese Abhängigkeiten exemplarisch in einem Konturplot dargestellt (Abb. 74). Die Übersättigung ist in diesem Bereich durchgängig positiv und steigt mit zunehmender Temperatur und Temperaturdifferenz.

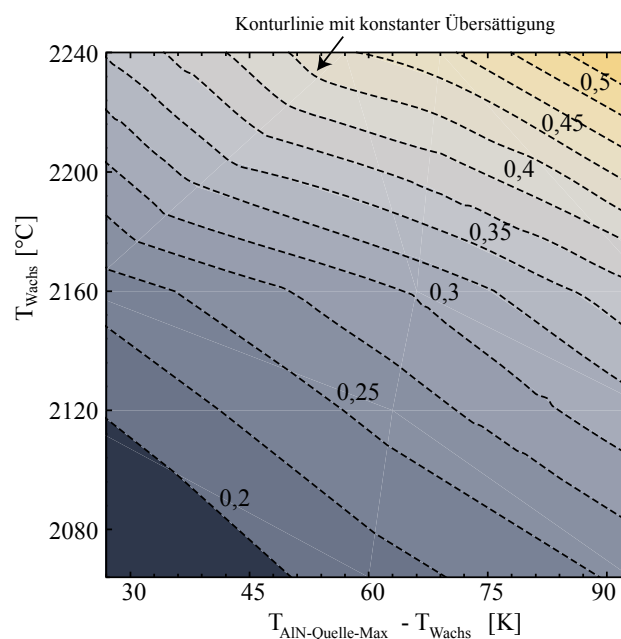


Abb. 74: Konturplot der Übersättigung S in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur T_{Wachs} auf der Nukleationsebene und der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{AlN-Quelle-Max} - T_{Wachs}$; (berechnet mit VirtualReactor)

Für die gewählten Wachstumstemperaturen an der Nukleationsebene von 2080 °C, 2150 °C und 2200 °C sind in Abb. 75 die axialen Temperaturverläufe im Tiegel dargestellt, welche zu moderaten Übersättigungen von $0,25 < S_{tot} < 0,3$ führen und die spontane Nukleation von AlN-Kristallen mit geringer Nukleationsdichte begünstigen. Es wurden Temperaturdifferenzen (zwischen maximaler AlN-Quelltemperatur und Nukleationsebene) bei den einzelnen Wachstumstemperaturen von $\Delta T_{2080^\circ C} \approx 100\text{ K}$, $\Delta T_{2150^\circ C} \approx 70\text{ K}$ und $\Delta T_{2200^\circ C} \approx 35\text{ K}$ gewählt. Diese Werte sind mit maximalen Toleranzen von $\pm 3\text{ K}$ unabhängig von dem gewählten Tiegelmaterial (TaC, W) und dem Tiegeldurchmesser.

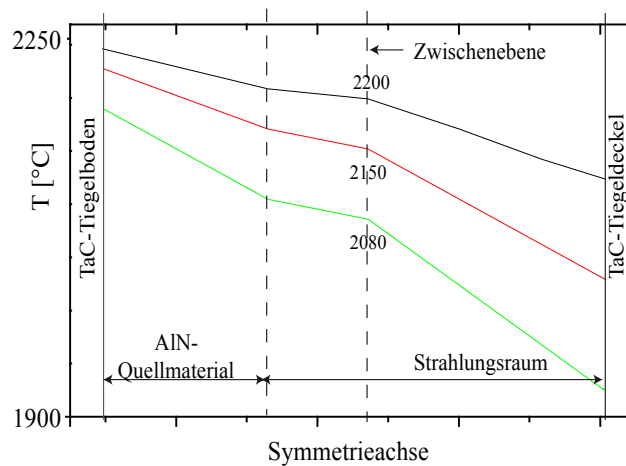


Abb. 75: Axiale Temperaturverläufe im Tiegel für verschiedene Wachstumstemperaturen

6.3.3 Ergebnisse

6.3.3.1 *Habitus und strukturelle Qualität der „as-grown“ Oberflächen*

Unabhängig von der gewählten Wachstumstemperatur und vom Tiegelmaterial wuchsen alle freistehenden AlN-Kristalle von der Nukleationsebene in Richtung Tiegeldeckel *N*-polar. Die Wahl der Wachstumstemperatur hat maßgeblichen Einfluss auf den entstehenden Kristallhabitus, da die Wachstumsraten der einzelnen kristallographischen Richtungen nicht nur absolut, sondern auch relativ zueinander stark temperaturabhängig sind. Im Folgenden werden die strukturellen Eigenschaften und die Art des Habitus in Abhängigkeit der gewählten Wachstumsregime (Wachstumstemperatur + Temperaturdifferenz) an der Nukleationsebene diskutiert. Der besseren Übersichtlichkeit wegen werden nur die Wachstumstemperaturen angegeben.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Neigung zu großflächigen Facetten in allen drei Wachstumsregimen erst ab merklichen Übersättigungen von $S_{tot} \approx 0,2$ auftraten. Geringere Übersättigungen führten zu einem eher kolumnaren Wachstum.

Wachstumstemperatur $T = 2080\text{ °C}$

Bei einer Wachstumstemperatur von $T = 2080\text{ °C}$ entstanden facettierte prismatische Kristalle mit hexagonaler Grundfläche mit bis zu 4 mm Kantenlänge und einem Aspektverhältnis zwischen den $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Richtungen im Bereich 3 – 6. Die Wachstumsrate in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung betrug $R_{||\langle 0001 \rangle} \approx 200\text{ }\mu\text{m/h}$, senkrecht dazu $R_{\perp\langle 0001 \rangle} \approx 50\text{ }\mu\text{m/h}$. Alle Kristalle bildeten stabile $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten aus (Abb. 76), welche meistens von einer $(000\bar{1})$ -Facette begrenzt wurden (Abb. 76a). Vereinzelt traten rhomboedrische $\{1\bar{1}01\}$ - bzw. $\{1\bar{1}02\}$ -Facetten auf (Abb. 76b).

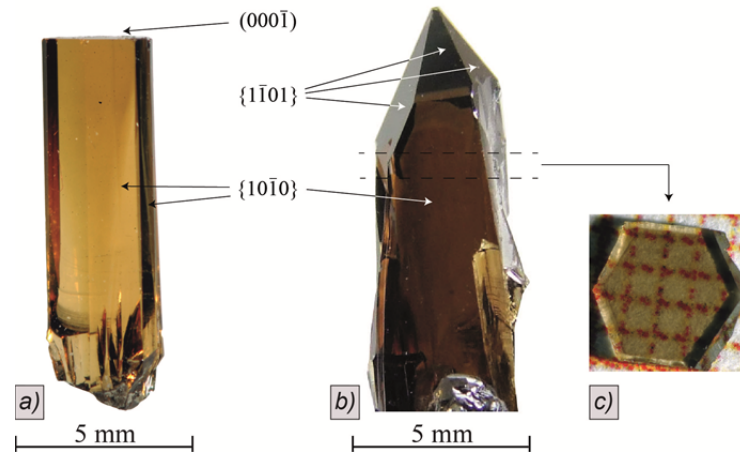


Abb. 76: Bei $T = 2080\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewachsene freistehende AlN-Kristalle; Habitusbegrenzung in Wachstumsrichtung durch eine $(000\bar{1})$ -Facette (a) oder rhomboedrische $\{1\bar{1}01\}$ -Facetten (b); c) mechanisch polierter Wafer auf Millimeterpapier

Es wurden Rockingkurven der as-grown Oberflächen in den (0002) - und $(10\bar{1}0)$ -Reflexionen bei offener Detektorblende aufgenommen. Es zeigt sich, dass die Kristalle eine hohe kristalline Perfektion aufweisen. Die ermittelten Halbwertsbreiten liegen bei $FWHM = 12 - 18\text{ arcsec}$ in beiden Reflexionen und damit nahe an theoretischen Werten für AlN und im Bereich der unteren Auflösungsgrenze des eingesetzten Diffraktometers von 11 arcsec .

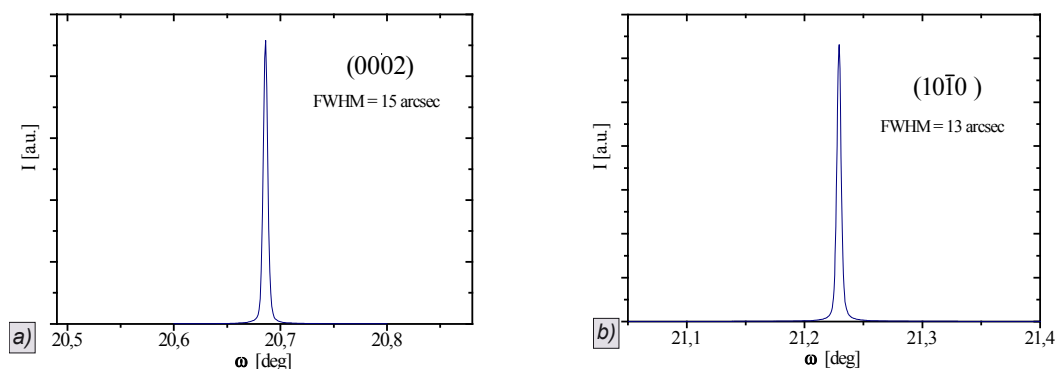


Abb. 77: : Rocking-Kurven mit offener Detektorblende an as-grown Oberflächen von freistehenden AlN-Kristallen (gewachsen bei $T = 2080\text{ }^{\circ}\text{C}$); a) (0002) -Reflexion; b) $(10\bar{1}0)$ -Reflexion

Wachstumstemperatur $T = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Bei Wachstumstemperaturen von $T = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$ änderte sich der Habitus hin zu dünnen plättchen-förmigen Kristallen mit der größten lateralen Ausdehnung senkrecht den $\{0001\}$ -Ebenen bis maximal $10 \times 12\text{ mm}^2$. Die Dicke der Plättchen bewegte sich zwischen $0,5$ und $2,5\text{ mm}$. Die Wachstumsrate in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung betrug $R_{\parallel\langle 0001 \rangle} \approx 250\text{ }\mu\text{m}/h$, senkrecht dazu variierte sie mit $R_{\perp\langle 0001 \rangle} \approx 30 - 250\text{ }\mu\text{m}/h$ stark, was die Plättchenform zur Folge hat. Neben der generell auftre-

tenden $(000\bar{1})$ -Facette wies die Plättchenebene sowohl facettierte als auch mikroskopisch gestufte Bereiche mit geringen Auslenkungen gegen $\{10\bar{1}0\}$ auf.

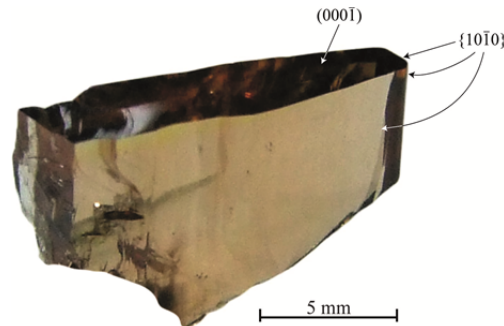


Abb. 78: Bei $T = 2150\text{ °C}$ gewachsener freistehender AlN-Kristall

Die Rockingkurven in der (0002) - und der $(10\bar{1}0)$ -Reflexion (gemessen an den as-grown Oberflächen der Plättchenebene bei offener Detektorblende über die gesamte Probenlänge von $\approx 10\text{ mm}$) zeigten jeweils einen scharfen Peak mit Halbwertsbreiten von $FWHM = 12 - 15\text{ arcsec}$ bzw. $FWHM = 18 - 24\text{ arcsec}$ (Abb. 79).

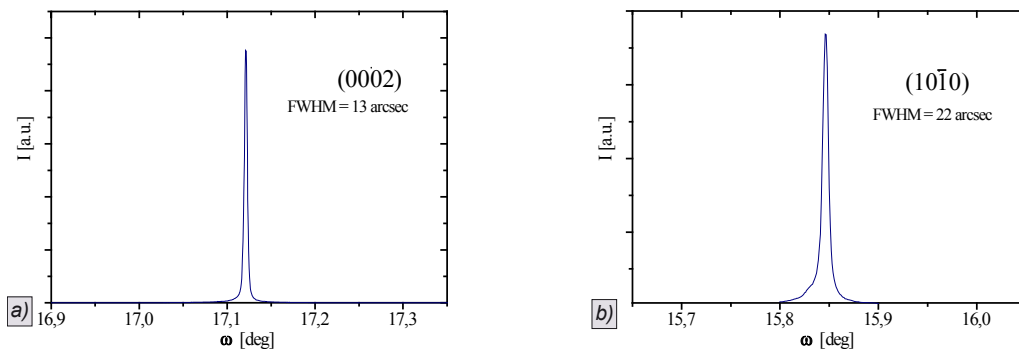


Abb. 79: Rocking-Kurven gemessen an as-grown Oberflächen von freistehenden AlN-Kristallen (gewachsen bei $T = 2150\text{ °C}$); a) (0002) -Reflexion; b) $(10\bar{1}0)$ -Reflexion (offene Detektorblenden)

Wachstumstemperatur $T = 2200\text{ °C}$

Es kamen neben TaC-Tiegeln auch W-Tiegel mit größerem Durchmesser zum Einsatz. Unabhängig vom Tiegelmaterial führten Wachstumstemperaturen von $T = 2200\text{ °C}$ zu AlN-Kristallen, deren Wachstumsraten mit $R \approx 250\text{ }\mu\text{m}$ in allen drei Raumrichtungen in der gleichen Größenordnung lagen, was einen isometrischen Habitus zur Folge hat. Alle Kristalle wiesen grundsätzlich eine $(000\bar{1})$ -Facette auf. Oftmals bildeten sich, analog zu den bei $T = 2080\text{ °C}$ gewachsenen Kristallen, auch die sechs $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten aus (Abb. 80a). Aufgrund der annähernd isotropen Wachstumsraten ist die Ausdehnung der $(000\bar{1})$ -Ebene bei $T = 2200\text{ °C}$ gegenüber $T = 2080\text{ °C}$

aber maßgeblich vergrößert. In wenigen Fällen wuchsen Kristalle ohne makroskopisch erkennbare $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten mit einem näherungsweise runden Habitus (Abb. 80b). In *TaC*-Tiegeln wurden Kristalle mit Abmessungen von $8 \times 8 \times 9 \text{ mm}$ gezüchtet, die größere *W*-Tiegelgeometrie führte zu Kristallgrößen bis zu $12 \times 12 \times 14 \text{ mm}$.

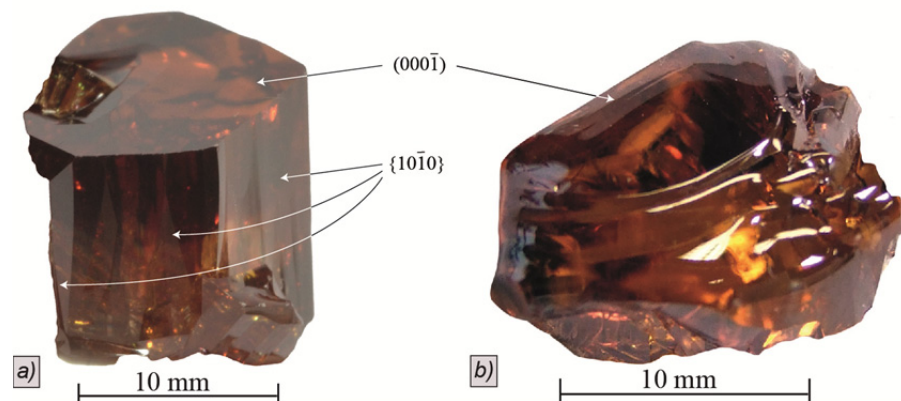


Abb. 80: Bei $T = 2200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in *W*-Tiegeln gewachsene freistehende AlN-Kristalle; a) ausgebildete $(000\bar{1})$ - und $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten; b) ausgebildete $(000\bar{1})$ -Facette

An Stellen, wo der Kristall über einer Öffnung in der Nukleationsebene wuchs, bildeten sich kleine rhomboedrische $\{10\bar{1}n\}$ -Facetten aus, welche die Al-polare Fläche des Kristalls begrenzen. (0001) -Facetten bildeten sich nicht aus (Abb. 81).

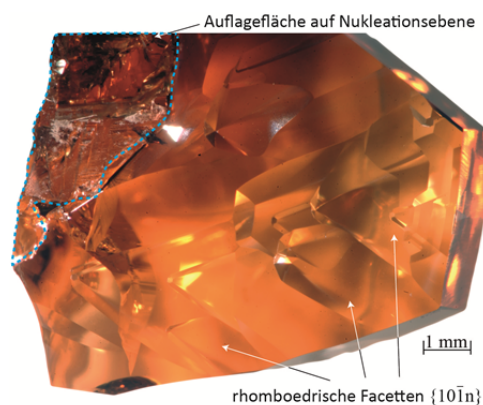


Abb. 81: Rückseite eines bei $T = 2200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ freistehend gewachsenen AlN-Kristalls mit ausgebildeten rhomboedrischen $\{10\bar{1}n\}$ -Facetten

Die Rockingkurven, gemessen an den as-grown Oberflächen, zeigen unabhängig vom Tiegelmaterial schmale Halbwertsbreiten mit $FWHM = 14 - 18 \text{ arcsec}$ in den (0002) - und $(10\bar{1}0)$ -Reflexionen (Abb. 82).

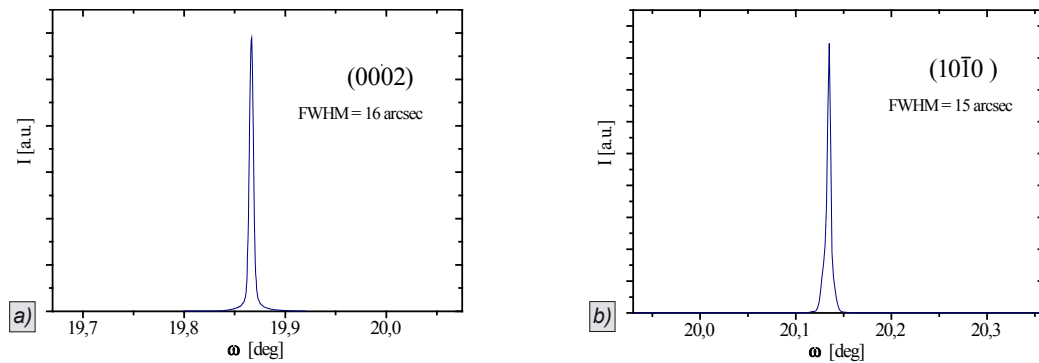


Abb. 82: Rocking-Kurven mit offenen Detektorblenden an as-grown Oberflächen von freistehenden AlN-Kristallen (gewachsen bei $T = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$); a) (0002)-Reflexion; b) (10 $\bar{1}$ 0)-Reflexion

Manche Kristalle zeigten in der (0002)-Reflexion einen zusätzlichen Nebenpeak mit Verkipfungswinkeln von $30 - 80\text{ arcsec}$ zum Hauptreflex, wie in Abb. 83 zu erkennen ist. Über die gesamte {0001}-Ebene von bis zu 12 mm Kantenlänge wurden maximal zwei Peaks detektiert.

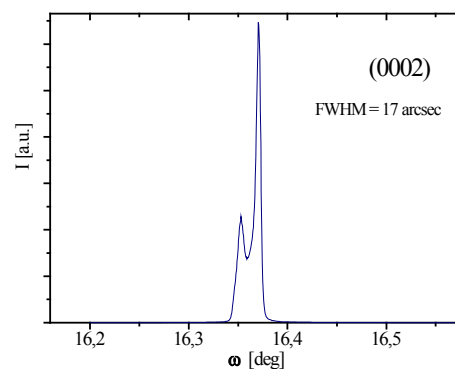


Abb. 83: (0002)-Rocking-Kurve mit offener Detektorblende an as-grown Oberfläche ($T = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

6.3.3.2 Chemische Analyse

Zur lokalen Beurteilung der Verunreinigungsgehalte in den freistehenden AlN-Kristallen wurden Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen (SIMS) der Hauptverunreinigungen Sauerstoff und Kohlenstoff an Kristallen aller drei Wachstumsregime durchgeführt. Die SIMS-Werte wurden an den „as-grown“ Oberflächen der in allen Regimen vorhandenen {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten detektiert, um Unterschiede im Einbauverhalten in verschiedenen Wachstumsrichtungen auszuschließen. Die Messungen wurden an jedem untersuchten Kristall auf einer gut ausgebildeten {10 $\bar{1}$ 0}-Facette an zwei etwa 4 mm entfernten Punkten durchgeführt.

Zusätzlich wurden die integralen Verunreinigungswerte von Sauerstoff und Kohlenstoff über Trägerheißgasextraktion (TGHE) respektive Verbrennungsverfahren ermittelt. Bei beiden Ver-

fahren wurden jeweils rund 200 mg der freistehend gewachsenen AlN-Kristalle eingewogen und die mittleren Fremdstoffkonzentrationen ermittelt.

Abb. 84 zeigt die Messwerte der drei Verfahren für die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen in Abhängigkeit des Wachstumsregimes. Während die Kohlenstoffkonzentrationen nur geringe Unterschiede zwischen den Wachstumsregimen zeigen ($[C_{SIMS}] = 7,5 - 9,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[C_{Verbrennung}] = 1,2 - 1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), fluktuiert die Sauerstoffkonzentration innerhalb und zwischen den Wachstumsregimes stärker. Die Messwerte sind immer höher als für Kohlenstoff, nehmen aber in Richtung der Regime mit höherer Wachstumstemperatur ab.

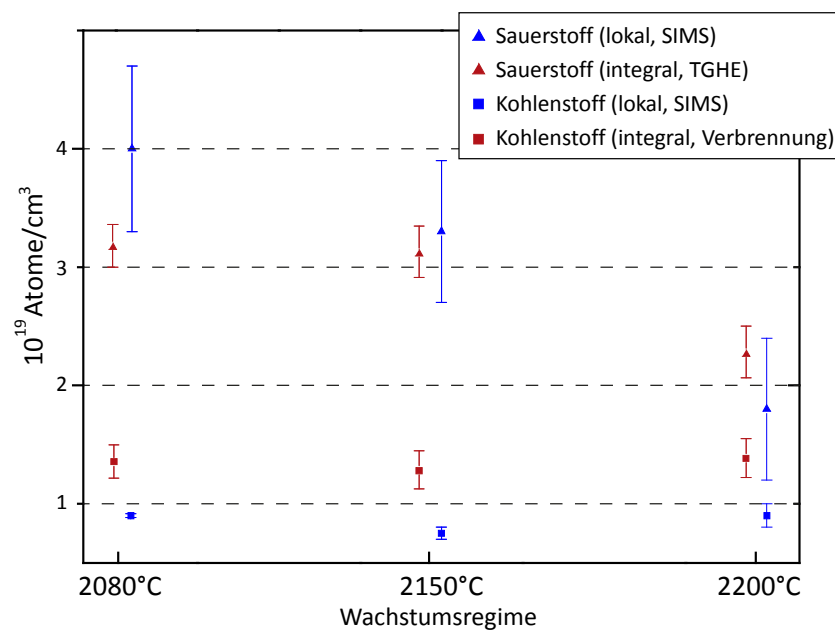


Abb. 84: Messwerte (SIMS, TGHE, Verbrennungsverfahren) der O- und C-Verunreinigungen von freistehend gewachsenen AlN-Kristallen in Abhängigkeit des Wachstumsregimes

Die vorgestellten Eigenschaften der freistehenden AlN-Kristalle sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Eigenschaften der freistehenden AlN-Kristalle in Abhängigkeit der Züchtungstemperatur

Wachstumstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]		2080	2150	2200
Maximale Größe [mm^2]	$\parallel\{0001\}$	4x4	1,5x12	12x12
	$\perp\{0001\}$	4x12	12x12	12x14
Facetten	generell	$\{10\bar{1}0\}$	(000 $\bar{1}$)	(000 $\bar{1}$)
	partiell	(000 $\bar{1}$), $\{1\bar{1}01\}$, $\{1\bar{1}02\}$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}0\}$
Rockingkurven FWHM [arcsec]	(0002)	12 – 18	12 – 15	14 – 18
	(10 $\bar{1}0$)	12 – 18	18 – 24	14 – 18
O- Konzentration [10^{19}cm^{-3}]	SIMS	3,3 – 4,7	2,7 – 3,9	1,2 – 2,4
	TGHE	3,0 – 3,4	2,9 – 3,4	2,1 – 2,5
C- Konzentration [10^{19}cm^{-3}]	SIMS	0,9	0,7 – 0,8	0,8 – 1
	Verbren.	1,2 – 1,5	1,1 – 1,4	1,2 – 1,6

6.3.3.3 Charakterisierung von <0001>-orientierten AlN-Wafern

Nachdem im Kapitel 6.3.3.1 die strukturellen Eigenschaften an as-grown Oberflächen von freistehend gewachsenen AlN-Kristallen vorgestellt worden sind, werden in diesem Abschnitt die Eigenschaften von polierten Wafern dieser AlN-Kristalle charakterisiert. Da sowohl für das homoepitaktische Volumenkristallwachstum als auch für die Verwendung als Substrat bei der Bauelementherstellung die $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung von herausragender Bedeutung ist, wird die Diskussion auf $\{0001\}$ -Wafer, welche aus freistehend gewachsenen AlN-Kristallen mit isometrischem Habitus geschnitten wurden, beschränkt.

Oberflächenbearbeitung und -optimierung

Die isometrischen AlN-Kristalle wurden standardmäßig mit einem Laue System (GE Inspection Technologies) orientiert ($\langle 0001 \rangle \pm 0.5^{\circ}$) und mit einer Innenboard-Säge in $700\text{ }\mu\text{m}$ dicke Wafer gesägt. Anschließend folgte ein Läppprozess. Zur weiteren Reduzierung der verbleibenden Störschicht an der Oberfläche wurden verschiedene Optionen getestet:

- (i) chemisches Ätzen (3 min in KOH/NaOH-Schmelze bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, siehe Kapitel 2.3.7)
- (ii) mehrere mechanische Polierschritte ($15\text{ }\mu\text{m}$, $6\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ Polydiamant)

- (iii) Ionenätzen durch Ar-Ionen mittels Precision Etching Coating System PECS von Gatan (8 h bei 3 keV), der mechanischen Politur folgend
- (iv) Kurzzeittempern ($T = 2000\text{ °C}$, $t = 20\text{ min}$, 600 mbar N_2), der mechanischen Politur folgend

Eine chemo-mechanische Planarisierung (CMP) ist eine weitere Alternative, um die Störschicht effektiv zu reduzieren [118], stand aber im Versuchszeitraum nicht zur Verfügung.

Zur Charakterisierung der strukturellen Oberflächenqualität bei den verschiedenen Bearbeitungsschritten wurden die Halbwertsbreiten der Rockingkurven an den Al-polaren (0001)-Oberflächen in der (0002)-Reflexion verglichen.

Für die Messungen kamen drei strukturell vergleichbare AlN-Proben zum Einsatz:

- (i) Probe 1 wurde nach dem Sägen chemisch geätzt und sowohl nach dem Sägen als auch nach dem Ätzen röntgenografisch charakterisiert.
- (ii) Probe 2 wurde nach dem Sägen mechanisch poliert und im Folgenden Ar-ionengeätzt. Sowohl nach der mechanischen Politur als auch nach dem Ionenätzen wurde die Probe röntgenografisch untersucht.
- (iii) Probe 3 wurde nach dem Sägen mechanisch poliert, nachfolgend getempert und im Anschluss daran charakterisiert.

Die Rockingkurven zeigen bei allen Bearbeitungsschritten nur einen singulären Peak (Abb. 85). Die Halbwertsbreite im Sägezustand ist mit $FWHM_{(0002)} = 145\text{ arcsec}$ mit Abstand am höchsten, die chemisch geätzte und die mechanisch polierte Oberfläche zeigen mit $FWHM_{(0002)} = 58\text{ arcsec}$ und $FWHM_{(0002)} = 49\text{ arcsec}$ auch noch weitaus höhere Werte als die as-grown-Oberflächen ($FWHM_{(0002)} = 14 - 18\text{ arcsec}$, siehe Kapitel 6.3.3.1). Die der mechanischen Politur folgenden Oberflächenoptimierungsschritte, das Ar-Ionenätzen bzw. das Tempern unter Züchtungsbedingungen, zeigen mit $FWHM_{(0002)} = 23\text{ arcsec}$ und $FWHM_{(0002)} = 18\text{ arcsec}$ annähernd so gute Werte wie die as-grown-Oberflächen.

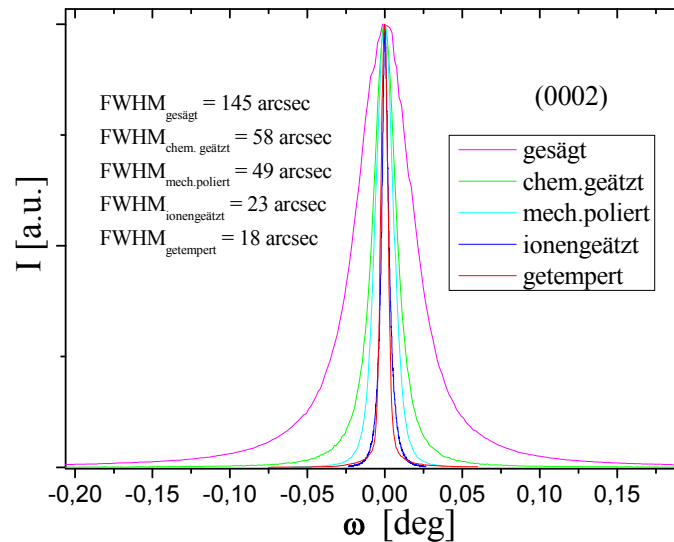


Abb. 85: (0002)-Rocking-Kurven an (0001)-Oberflächen mit offener Detektorblende an AlN-Wafern mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungsschritten

Beim Tempern raut die Oberfläche der $\{0001\}$ -Flächen entsprechend der Bildung der unter Temperbedingungen stabilen Facetten $(000\bar{1})$ und $\{10\bar{1}n\}$ auf, so dass die Ebenheit und dadurch evtl. auch die Planparallelität verloren geht. Diese Proben sind somit für optische Untersuchungen, für das defektselektive chemische Ätzen auf der (0001)-Oberfläche sowie für Röntgen-Topogramme ungeeignet. Die folgenden Charakterisierungen wurden daher an mechanisch polierten und abschließend Ar-ionengeätzt $\{0001\}$ -Wafern durchgeführt.

Transmissionsmessungen

Die aus freistehend gewachsenen isometrischen AlN-Kristallen präparierten $\{0001\}$ -Wafer weisen mehrheitlich eine zonare Struktur auf. Diese ist gekennzeichnet durch einen gelben Kernbereich und einen nahezu farblos-transparenten Randbereich (Abb. 86a). Trotz der unterschiedlichen Färbung ist der Übergang zwischen den beiden Bereichen durch keinerlei Kleinwinkelkorn-grenzen gekennzeichnet, wie die singulären scharfen Peaks der (0002) Rockingkurven über die vollständigen $\{0001\}$ -Oberflächen beweisen (Abb. 85).

Transmissions-/Absorptionsuntersuchungen (UV-VIS-NIR-Spektrometer Lambda19, PERKIN-ELMER) zeigen verschiedene Absorptionsbanden zwischen 600 nm und der Bandkante bei ≈ 210 nm (Abb. 86b) in beiden Bereichen. Der gelbe Kernbereich weist bei ≥ 300 nm eine größere Absorption auf. Der nahezu farblose Randbereich zeigt bei ≈ 265 nm eine starke Absorptionsbande, so dass im tiefen UV-Bereich $210 < \lambda < 300$ nm die Transparenz des gelben Kernbereichs höher ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den von Bickermann et. al [148] publizierten

Ergebnissen. Collazo et. al [31] zeigte eine eindeutige Abhängigkeit der $\approx 265 \text{ nm}$ Absorptionsbande von der Kohlenstoffverunreinigungskonzentration im AlN-Kristall. In diesem Modell belegt der Kohlenstoff einen Stickstoffgitterplatz (C_N^-).

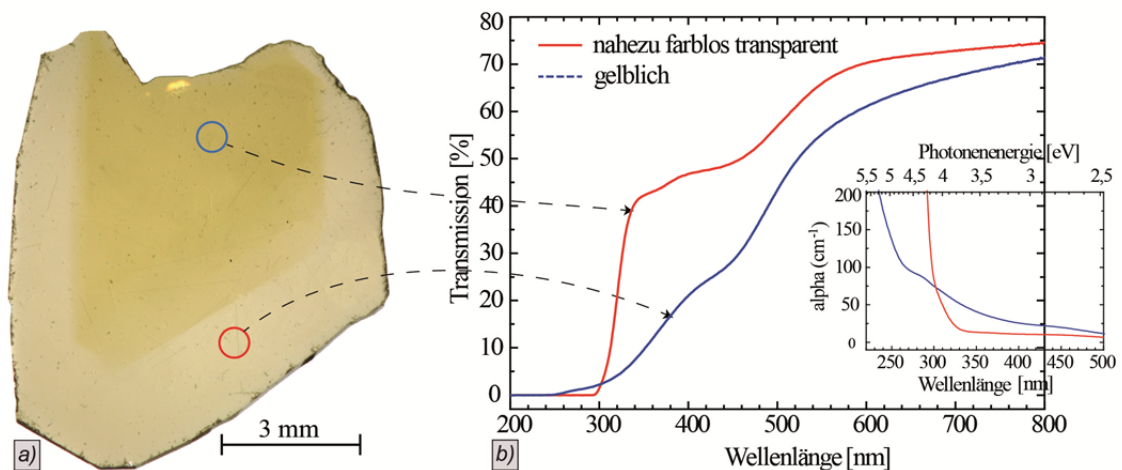


Abb. 86: a) beidseitig mechanisch polierter und Ar-ionengeätzter $\{0001\}$ -Wafer (Dicke $d = 200 \mu\text{m}$) mit gelben Kernbereich und einem nahezu farblosen Randbereich; b) Transmissions- und Absorptionskurven repräsentativer gelber und farbloser Bereiche (Messfleckdurchmesser = 1 mm)

Defektanalyse mittels chemischen Ätzens und HR-XRD Topographie

Defektselektives Ätzen an Al-polaren (0001)-Wafeln (3 min in eutektischer KOH/NaOH-Schmelze bei 350°C) zeigt eine heterogene Versetzungsverteilung mit weiten nahezu versetzungsfreien Bereichen ($EPD \leq 100 \text{ cm}^{-3}$) sowie einzelnen Versetzungsinseln am Probenrand (Abb. 87). Eine ähnlich inhomogene Versetzungsverteilung wurde von Dalmau et al. [118] bei homoepitaktisch gewachsenen AlN-Kristallen publiziert. Es sind drei Ätzgrubengrößen erkennbar, welche von Weyher [160] den verschiedenen Versetzungstypen zugeordnet wurden. Die größten Ätzgruben werden nach dem von ihm entwickelten Modell durch Schraubenversetzungen erzeugt, die kleinsten durch Stufenversetzungen. Die mittelgroßen Ätzgruben haben sowohl Schrauben- als auch Stufenanteile.

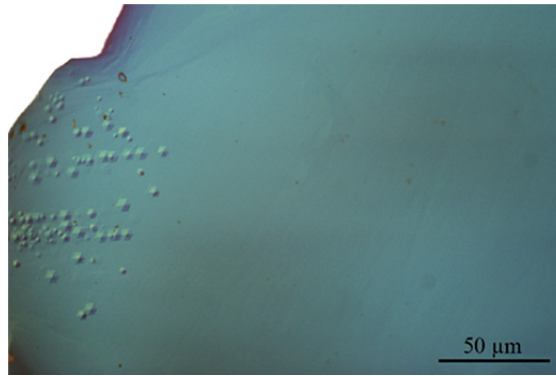


Abb. 87: Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahme einer in $KOH/NaOH$ -Schmelze defektselektiv geätzten Al-polaren (0001)-Waferoberfläche

HR-XRD Lang Topogramme an {0001}-Wafers bestätigen die heterogene Defektverteilung bei insgesamt sehr guter struktureller Qualität des Wafervolumens (Abb. 88b-d). Die in Transmission entstandenen Topogramme zeigen, dass sich der gesamte Wafer vollständig in der Beugungsbedingung befindet, d. h. die Waferoberfläche wird in ihren Konturen unverfälscht abgebildet. Das Topogramm wird aber von Oberflächendefekten wie Kratzern und Ausbrüchen dominiert, welche noch von der mechanischen Politur der {0001}-Flächen stammen. Große versetzungsfreie Kernbereiche (Abb. 88d) und Versetzungsanhäufungen am Rand sind dennoch klar erkennbar (Abb. 88c). Für eine quantitative Defektanalyse war die verwendete Politurqualität trotz anschließendem Ar-Ionenätzen zu gering.

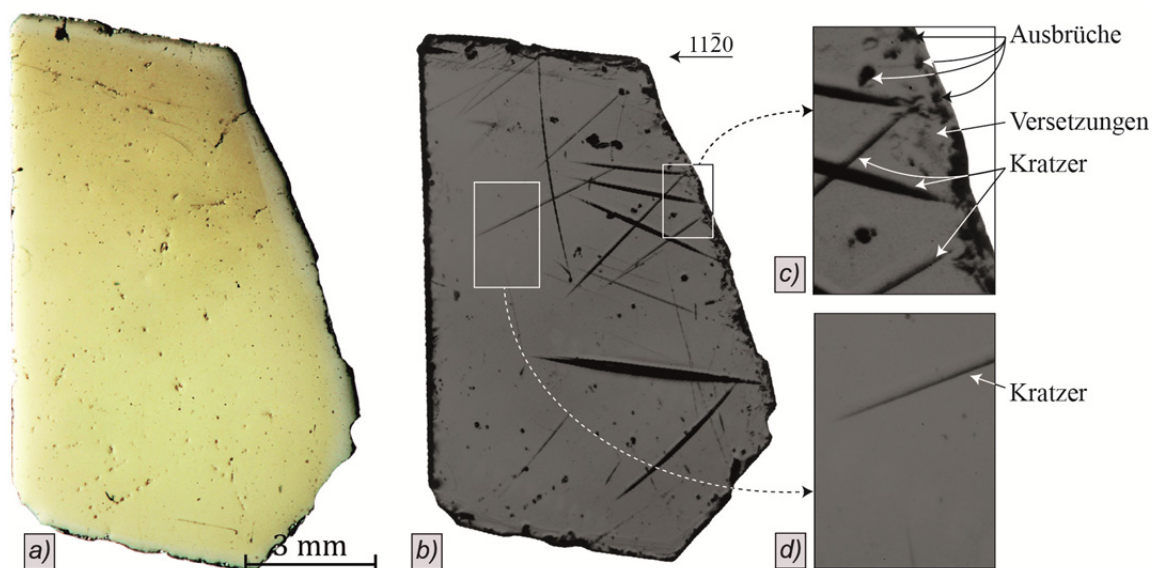


Abb. 88: Doppelseitig polierter Ar-Ionen geätzter {0001}-Wafer mit zonarer Struktur a) optische Transmissionsaufnahme (gelber Kernbereich und schmaler nahezu farbloser Randbereich); b) HR-XRD Lang Transmissions-Topogramm der gesamten Probe; c) Topogrammausschnitt mit Versetzungsinseln am Rand; d) versetzungsfreier Topogrammausschnitt

Chemische Analyse mittels SIMS

Mechanisch polierte {0001}-Wafer wurden mittels SIMS in dem Kern- und dem Randbereich lokal auf die Verunreinigungen Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium untersucht (Abb. 89). Der nahezu farblose Randbereich wurde an drei vergleichbaren Wafern auf die Fremdatome untersucht (MP1, MP3, MP4) und erlaubt eine Angabe von Mittelwerten mit Streubreiten. Für den gelben Kernbereich stand nur ein Messpunkt (MP2) zur Auswertung zur Verfügung.

Maßgebliche Unterschiede in den Fremdstoffkonzentrationen zwischen den beiden Bereichen sind für Sauerstoff und Silizium ersichtlich, die Kohlenstoffkonzentration ist mit $[C] \approx 5 - 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nahezu konstant. Im gelben Kernbereich ist die Sauerstoffkonzentration mit $[O_{\text{Kern}}] \approx 3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ annähernd eine Größenordnung höher als die Kohlenstoffkonzentration, während die Sauerstoffkonzentration im Randbereich mit $[O_{\text{Rand}}] \approx 5 - 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in derselben Größenordnung wie der Kohlenstoffkonzentration liegt. Die Siliziumkonzentrationen sind in beiden Bereichen weitaus niedriger als die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen. Vergleichbar zur Verteilung des Sauerstoffs wird im gelben Kernbereich mehr Silizium als im nahezu farblosen Randbereich eingebaut ($[Si_{\text{Kern}}] \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[Si_{\text{Rand}}] \approx 3,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

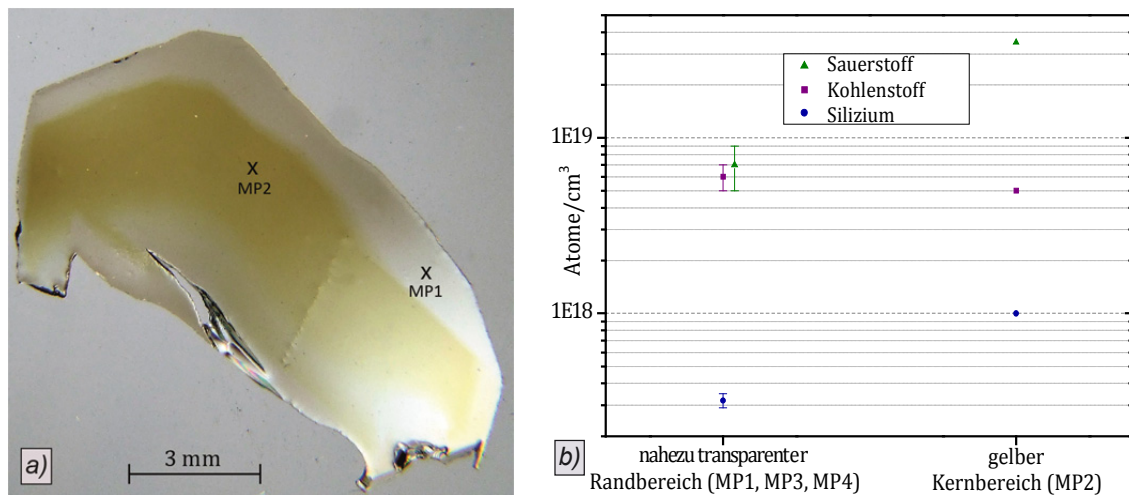


Abb. 89 a) Polarisations-Durchlichtaufnahme eines zonierten {0001}-Wafers mit eingetragenen SIMS-Messpunkten; b) SIMS-Messwerte der O-, C- und Si-Verunreinigungen in beiden Wachstumszonen

6.3.3.4 Präparation von Schlifffen entlang der Wachstumsrichtung

Aus freistehend gewachsenen isometrischen AlN-Kristallen wurden 1 mm dicke {10 $\bar{1}$ 0}-Wafer geschnitten und mechanisch poliert. Die zonare Struktur, welche senkrecht zur Wachstumsrichtung in den {0001}-Wafers als gelber Kernbereich und nahezu farbloser Randbereich zu beobachten ist (Abb. 86a, Abb. 88a), verändert sich in den {10 $\bar{1}$ 0}-Wafers bezüglich der Flächen-

anteile beider Bereiche entlang der Wachstumsrichtung. Mit zunehmender Wachstumslänge vergrößert sich der gelbe Kernbereich. In der den Kristall in Wachstumsrichtung abschließenden $(000\bar{1})$ -Facette ist der farblose Randbereich vollständig verdrängt (Abb. 90). Dieses Verhalten zeigen alle freistehend gewachsenen isometrischen AlN-Kristalle unabhängig von der Wachstumszeit.

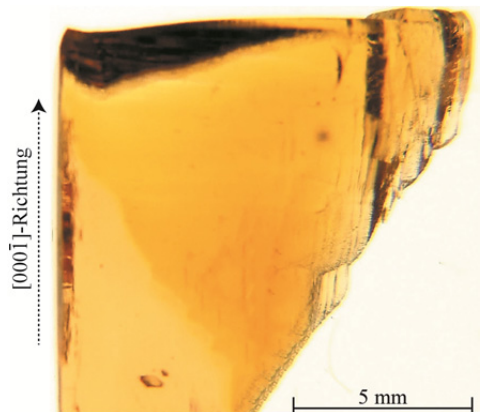


Abb. 90: Durchlichtaufnahme eines 1 mm dicken $\{10\bar{1}0\}$ -Wafers

6.3.4 Diskussion

6.3.4.1 Wachstumsregime und Kristallhabitus

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass bei bestimmten Kombinationen von Wachstumstemperatur und Temperaturgradient, welche zu moderaten Übersättigungen an der Nukleationsebene führen, hochperfekte AlN-Kristalle mit unterschiedlichem Habitus gezüchtet werden konnten. Die Existenz der stabilen Facetten $(000\bar{1})$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{1\bar{1}01\}$, und $\{1\bar{1}02\}$ steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Lu et. al [117] und Epelbaum et. al [113]. Die größeren Wachstumsraten bei höheren Züchtungstemperaturen aber vergleichbarer integraler Übersättigung S_{tot} können auf den starken Anstieg des absoluten Al-Partialdrucks mit der Temperatur zurückgeführt werden.

Die Veränderung des Habitus mit steigender Wachstumstemperatur (und angepasstem Temperaturgradienten) von prismatischen $\langle 0001 \rangle$ -Nadeln, über plättchenförmige Kristalle mit der größten Ausdehnung senkrecht zu $\{0001\}$ bis hin zu isometrischen Kristallen ist in Abb. 91 skizziert.

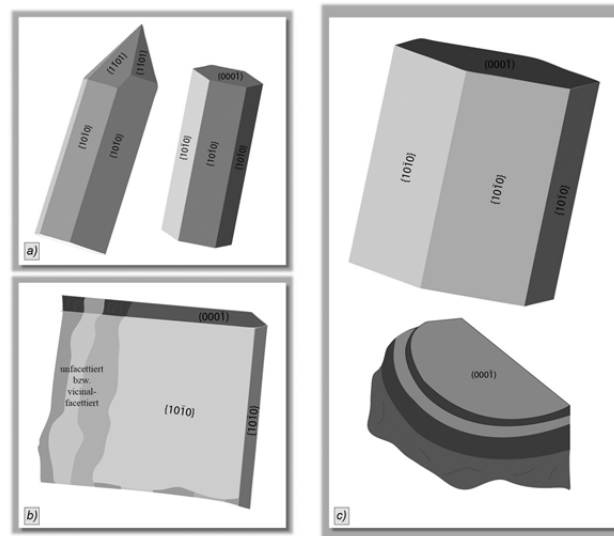


Abb. 91: Schema der Abhängigkeiten des Kristallhabitus vom Wachstumsregime; a) prismatische $\langle 0001 \rangle$ -Nadeln ($T = 2080^\circ\text{C}$); b) plättchenförmige Kristalle ($T = 2150^\circ\text{C}$); c) isometrischen Kristalle ($T = 2200^\circ\text{C}$)

Die Ursachen für die hohe strukturelle Perfektion aller gezüchteten freistehenden AlN -Kristalle sind:

- (i) der geringe Anteil eingebauter Verunreinigungen ($[C] < 1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $[O] < 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
- (ii) das keimfreie Auswachsen ohne Fehlpassung zu einem Substrat
- (iii) keinerlei Abkühlspannungen durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten

Der geringe Verunreinigungsgrad in den freistehenden Kristallen ist durch die Lage der Nukleationsebene inmitten des Tiegels begünstigt, da sich Verunreinigungen mit höherem Dampfdruck im Vergleich zu Al und N bevorzugt am Tiegeldeckel abscheiden.

Im Gegensatz zum klassischen epitaktischen Wachstum auf einem Substrat, bei dem der wachsende Kristall in eine heißere Zone hineinwächst, verläuft das Wachstum in der hier vorgestellte Anordnung tendenziell in die kältere Zone des Tiegels, was nachteilige Effekte wie die Rückseitensublimation oder ein pseudo-epitaktisches Wachstum auf der feinkristallinen Zwischenebene verhindert.

Eine große Herausforderung dieses Setups besteht, besonders mit Blick auf isometrisch wachsende Kristalle, im kontinuierlichen Massetransport über die Gasphase an die dem Quellmaterial abgewandt wachsende $(000\bar{1})$ -Facette. Ist dies nicht flächendeckend gewährleistet, kann es zu partiellen Störungen der $(000\bar{1})$ -Facette mit zurückbleibenden Teilen der Phasengrenze kommen (Abb. 80a), welche den möglichen nutzbaren Kristalldurchmesser für folgenden Prozessschritte reduzieren. Nach Optimierung des Parameterfeldes (Temperatur, Übersättigung,

richtige Anordnung der Nukleationspunkte) ist die Begrenzung der Kristallabmessungen vorwiegend durch die Tiegelgeometrie gegeben. Einerseits besteht die Gefahr, dass nicht genügend Quellmaterial zur Verfügung steht, da ein großer Anteil ($\approx 40\%$) des Quellmaterials parasitär am Tiegeldeckel abgeschieden wird. Andererseits ist bei der verwendeten Tiegelgeometrie ein freies Auswachsen wegen potenziellen Kontakts zur Tiegelwand bzw. zu benachbarten Kristallen nur begrenzt möglich. Hier sind die in größeren Dimensionen verfügbaren *W*-Tiegel (Tiegeldurchmesser 100 mm , Kristallabmessungen maximal $12 * 12 * 14\text{ mm}^3$) gegenüber den gesinter-ten *TaC*-Tiegeln (Tiegeldurchmesser 50 mm , Kristallabmessungen maximal $8 * 8 * 9\text{ mm}^3$) im Vorteil.

Die Kristalle aller drei Wachstumsregime eignen sich aufgrund ihrer strukturellen Perfektion für das homoepitaktische Wachstum mit dem Ziel einer weiteren Kristallaufweitung (von Generation zu Generation). Die prismatischen $\langle 0001 \rangle$ -Nadeln können an Stelle eines Nukleationspunktes in einer Zwischenebene als nadelförmige Keime platziert werden. Unter Bedingungen, vergleichbar zu dem Wachstumsregime freistehender AlN-Kristalle bei $T = 2200\text{ °C}$, können diese Nadeln dann zu isometrischen AlN-Kristallen aufgeweitet werden [224].

Die plättchenförmigen Kristalle mit der größten Ausdehnung senkrecht zu $\{0001\}$ und die isometrischen Kristalle können als „klassische“ Substrate befestigt am Tiegeldeckel Verwendung finden. Die plättchenförmigen Kristalle können als Keimkristalle mit unpolarer Wachstumsrichtung eingesetzt werden, bei der nur die Rückseite plan bearbeitet werden muss und die Vorderseite als „as-grown“ Oberfläche verwendet werden kann.

Aus den isometrisch gewachsenen Kristallen können Wafer in den gewünschten kristallografischen Richtungen (polar, semi-polar, unpolar) geschnitten und poliert werden, welche dann zum homoepitaktischen Wachstum eingesetzt werden können. Potenziell am interessantesten ist das Wachstum auf der $\{0001\}$ -Fläche, welche nur in diesem Wachstumsregime eine ausreichende Größe mit $12 * 12\text{ mm}^2$ für die Homoepitaxie aufweist.

Die Frage, warum die gezüchteten freistehenden AlN-Kristalle erst bei relativ hohen Übersättigungen zum großflächigen Facettieren neigen, kann zu diesem Zeitpunkt nicht endgültig beantwortet werden. Das Verhalten steht im Widerspruch zu den Beobachtungen vieler anderer gezüchteter einkristalliner Materialien und natürlich gewachsener Minerale sowie zu den bekannten Erklärungsmodellen für das Auftreten rauer oder glatter Wachstumsoberflächen von Kristallen – das „thermodynamic roughening“ und das „kinetic roughening“. Einen möglichen Erklärungsansatz könnte ein vergleichbares Phänomen zu dem von Liu et. al [266] untersuchten „for-

eign body induced kinetic roughening“ an Naphtalenkristallen sein. Hier führen Fremdstoffe gerade bei geringen Übersättigungen zu einer rauen Wachstumsoberfläche.

6.3.4.2 Zonare Struktur und Wachstumsmodell

Die strukturellen und optischen Untersuchungen an den $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}0\}$ -Wafeln der isometrisch gewachsenen Kristalle lassen Rückschlüsse auf den Wachstumsmodus dieser Kristalle zu. Die in beiden Waferorientierungen sichtbare zonare Struktur weist zwei Regionen auf:

- (i) Kernbereich: gelb, defektarm ($\text{Ätzgrubendichte} \leq 100 \text{ cm}^{-3}$), höhere Transparenz im tiefen UV-Bereich, höhere Silizium- und Sauerstoffkonzentrationen
- (ii) Randbereich: nahezu farblos, einzelne Versetzungsinselfen mit $\text{Ätzgrubendichten} \approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$, niedrigere Transparenz im tiefen UV-Bereich, niedrigere Silizium- und Sauerstoffkonzentrationen

Ursache der Zonierung sind zwei gemeinsam auftretende Wachstumsbereiche, welche einen unterschiedlichen Fremdstoffeinbau aufweisen. Der gelbe Kernbereich umfasst die $[000\bar{1}]$ -Wachstumsregion, welche im Stufenfluss-Modus wächst und in der die gesamte Kristalloberseite bedeckenden $(000\bar{1})$ -Facette mündet. Der nahezu farblose Randbereich entsteht durch das Wachstum senkrecht zu den einzelnen $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten.

Die in Längsschnitten entlang der Wachstumsrichtung gezeigte Ausdehnung des Kernbereichs mit Zunahme der Wachstumslänge sowie die unabhängig von der Wachstumszeit stets vorhandene flächendeckende $(000\bar{1})$ -Facette sind Grundlage für folgendes Wachstumsmodell: In einem ersten Schritt bildet sich auf der Zwischenebene im Tiegel ein $(000\bar{1})$ -Nukleus, welcher im Folgenden spannungsfrei im Stufenfluss-Modus wächst und sich mit fortschreitender Wachstumslänge lateral ausdehnt. Senkrecht zu dieser Hauptwachstumsrichtung bilden sich die stabilen $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten aus. Das 3D-Schema eines Längsschnittes entlang einer $\{11\bar{2}0\}$ -Ebene (Abb. 92) zeigt den endgültigen Habitus und die Verteilung der beiden Wachstumszonen entlang der Wachstumsrichtungen eines isometrisch gewachsenen AlN-Kristalls.

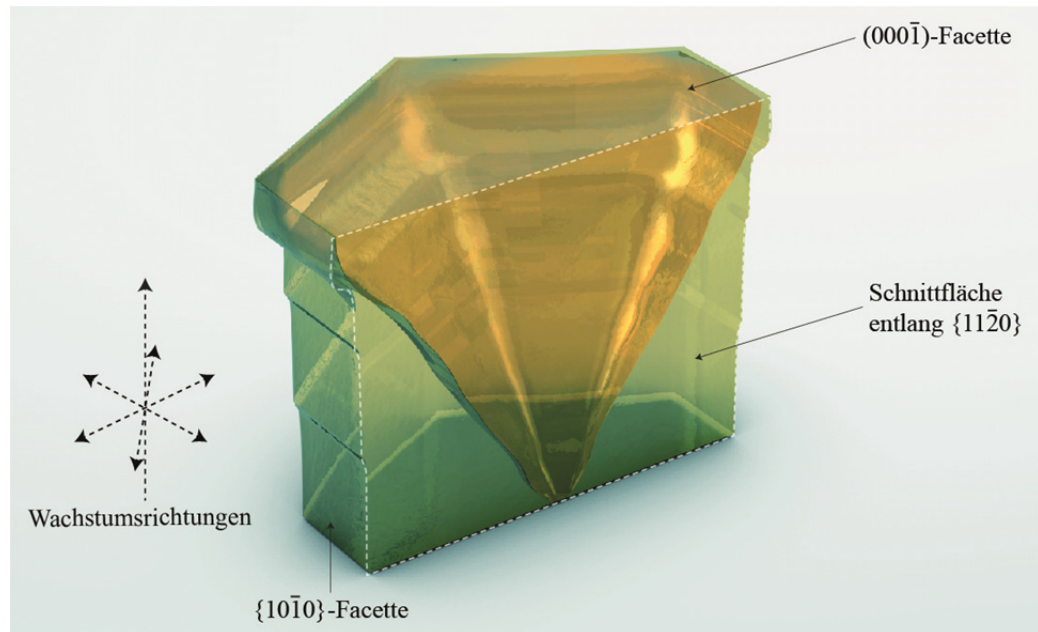


Abb. 92: idealisiertes 3D-Schema eines isometrisch gewachsenen AlN-Kristalls (Längsschnitt entlang einer $\{11\bar{2}0\}$ -Ebene)

Die Inseln erhöhter Versetzungsdichte im Randbereich von $\{0001\}$ -Wafern (Abb. 87) könnten durch die Koaleszenz der einzelnen $\{10\bar{1}0\}$ -Wachstumsbereiche hervorgerufen werden. Da der laterale $(000\bar{1})$ -Stufenfluss dem Wachstum auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten vorausseilt, ist in dem sich vergrößernden Kernbereich die Versetzungsdichte flächendeckend gering. Defektanalysen von Raghothamachar et al. [119] und Dalmau et al. [118] an homoepitaktisch in $[000\bar{1}]$ -Richtung gewachsenen AlN-Kristallen zeigen eine ähnliche Zonierung mit heterogener Defektverteilung.

Obwohl diese Untersuchungen nur an den Wafern isometrischer Kristalle durchgeführt worden sind, kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis der Wachstumsraten in den einzelnen kristallografischen Richtungen sowie die laterale Ausbreitung des Kernbereichs sich in den drei getesteten Wachstumsregimen unterscheiden und deshalb maßgeblich für den endgültigen Habitus verantwortlich sind.

Im Falle der aufgrund ihrer Größe und Orientierung für die Bauelementfertigung und die homoepitaktische Volumenkristallzüchtung besonders interessanten $\{0001\}$ -Wafer isometrischer Kristalle ist der strukturell und optisch zweckmäßige Kernbereich (geringere Versetzungsdichte, höhere Transparenz im tiefen UV-Bereich) zum Wachstumsende am größten. Daher eignen sich gerade Wafer nahe des Kristallendes für weitere Epitaxieversuche.

6.3.4.3 UV-Absorption

Collazo et. al [31] postulierte eine lineare Abhängigkeit der Absorptionsbandenintensität bei $\approx 265 \text{ nm}$ von der Kohlenstoffkonzentration (siehe Kapitel 6.3.3.3). Die vorliegenden Transmissions- und SIMS-Messungen an {0001}-Wafern (Abb. 86, Abb. 89) zeigen hingegen unterschiedlich starke Absorptionsbanden in dem Kern- und Randbereich bei annähernd gleichen Kohlenstoffkonzentrationen ($[C] \approx 5 - 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Der Hauptunterschied in den beiden Bereichen ist die Sauerstoffkonzentration. Im Randbereich mit stark ausgeprägter Absorptionsbande liegt die Sauerstoffkonzentration in der Größenordnung der Kohlenstoffkonzentration ($[C] \approx [O]$). Im gelben Kernbereich ist mit $[O] \approx 3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \gg [C]$ die Absorptionsbande stark verringert. Qualitativ vergleichbare Absorptionsmessungen in Abhängigkeit des $[C]/[O]$ -Verhältnisses wurden von Lu et al. [37] publiziert.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die UV-Absorption durch C-Defektkomplexe hervorgerufen wird. Abhängig von der Sauerstoffkonzentration, kann der Kohlenstoff aber auch in CO-Defektkomplexen gebunden sein, welche keine Bande im UV-Bereich besitzen. Bei konstanter $[C]$ kann durch Erhöhung von $[O]$ die Anzahl der C-Defektkomplexe und damit die Stärke der UV-Absorptionsbande verringert werden. Eine andere Erklärung wäre, dass sich durch die Anwesenheit von Sauerstoff (oder hierdurch induzierte weitere, z.B. intrinsische Defekte) das Fermi-niveau so weit verschiebt, dass die Absorption durch Kohlenstoff nicht länger effizient möglich ist. Dies würde allerdings voraussetzen, dass die Absorption bei $\approx 265 \text{ nm}$ nicht auf einen elektronischen Übergang von einem Kohlenstoffakzeptor ins Leitungsband beruht. Ein entsprechendes Modell wurde bisher noch nicht vorgeschlagen.

6.3.5 Resümee

Strukturell hochperfekte freistehend gewachsene AlN-Kristalle mit unterschiedlichem Habitus konnten durch spontane Nukleation gezüchtet werden. Die Kristalle mit isometrischen Habitus, gewachsen bei $T = 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, haben die größten nutzbaren Waferflächen in den interessanten Orientierungen {0001} und senkrecht dazu. Zwei nebeneinander vorliegende Wachstumsregionen, gekennzeichnet durch die $[000\bar{1}]$ -Wachstumsrichtung einerseits und die Wachstumsnormalen auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten andererseits, führen zu einer zonaren Struktur.

Aufgrund begrenzter Tiegelgrößen und nicht weiter reduzierbarer Nukleationsdichten sind die Grenzen des freistehenden Auswachsens bei Kristalldurchmessern von $\approx 12 - 15 \text{ mm}$ erreicht. Wegen der hohen strukturellen Qualität sind präparierte Wafer aus freistehend gewachsenen Kristallen aber optimal geeignet als Keime für das homoepitaktische AlN-

Volumenkristallwachstum. Hinsichtlich der geringeren Defektdichte und der höheren UV-Transparenz sind Wafer aus dem in $[000\bar{1}]$ -Richtung gewachsenen Kernbereich für folgende Epitaxieschritte zu bevorzugen.

Zukünftige Ansätze zur weiteren Verbesserung der UV-Transparenz liegen in der konsequenten Reduzierung der Kohlenstoffkonzentration $[C]$ oder der Verringerung des $[C]/[O]$ -Verhältnisses.

6.4 Homoepitaxie auf AlN-Eigensubstrat

Die beiden der Keimpräparation für die Homoepitaxie von Volumenkristallen dienenden Varianten, die Herstellung von Templates auf *SiC*-Substraten und die spontane Nukleation freistehender *AlN*-Kristalle, wurden in Kapitel 6.2 und 6.3 vorgestellt. Der Vorteil der großen *SiC*-Ausgangsdurchmesser bei der Template-Präparation auf *SiC* wird durch die hohe Rissanfälligkeit, Versetzungsdichten von $\geq 10^5 \text{ cm}^{-2}$ sowie hohen Punktdefektdichten (Silizium- und Kohlenstoffkonzentrationen im Prozentbereich) zunichte gemacht. Die spontan nukleierten *AlN*-Kristalle zeigen eine weitaus höhere strukturelle Qualität mit viel geringeren Verunreinigungs- und Defektdichten. Es wird sich daher im Folgenden auf Homoepitaxieexperimente mit $\{0001\}$ -Keimen spontan nukleierter isometrisch gewachsener *AlN*-Kristalle beschränkt. Hierbei wurden Wafer nahe der $[000\bar{1}]$ -Facette mit großem Flächenanteil des strukturell hochperfekten Kernbereichs eingesetzt.

Vorversuche zur Bestimmung der axialen Temperaturgradienten und der Wachstumsraten auf *Al*- und *N*-polaren $\{0001\}$ -Wafers bestätigten die von Herro et al. [116] gezeigten Vorteile des *N*-polaren Wachstums, mit einem größeren Übersättigungs-Prozessfenster und weniger Wachstumszentren.

Ziel ist das Wachstum der $[000\bar{1}]$ -Facette im Stufenfluss mit einer Durchmessererweiterung unter Beibehaltung der exzellenten strukturellen Keimqualität.

6.4.1 Experimentelles

Der Züchtungsaufbau entspricht weitestgehend dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Setup. Die Tiegel mit Innendurchmessern von 40 mm sowie die Keimhalter bestanden ausschließlich aus gesintertem *TaC*.

Die $[000\bar{1}]$ -orientierten AlN-Keime ($500\,\mu\text{m}$ dick) wurden aus spontan nukleierten isometrisch gewachsenen AlN-Kristallen präpariert und mit einem Keramikkleber auf den Keimhalter geklebt.

In einer Wachstumsatmosphäre von $600\,\text{mbar}$ hochreinem Stickstoff (99,999%) wurden Züchtungsversuche bei Substrattemperaturen von $2100\,\text{°C}$ und mittleren Temperaturgradienten im Tiegel von $\Delta T \approx 10\,\text{K/cm}$ durchgeführt. Die Versuchszeiten der Volumenkristallzüchtungsversuche lagen zwischen $30 - 48\,\text{h}$. Kurzzeitanwachsversuche auf verschiedenen $(000\bar{1})$ -Oberflächenqualitäten hatten eine Wachstumszeit von $1\,\text{h}$. Die Wachstumsrate aller vorgestellten Versuche betrug $R \approx 200 - 250\,\mu\text{m/h}$.

Das eingesetzte AlN-Quellmaterial bestand aus polykristallinem AlN und hatte einen Restsauerstoffgehalt von $< 200\,\text{ppm}$.

6.4.2 Thermodynamische Vorbetrachtungen

Da die $[000\bar{1}]$ -orientierten AlN-Keime, welche aus spontan nukleierten isometrisch gewachsenen AlN-Kristallen präpariert wurden, maximale Abmessungen von $\approx 12 \times 12\,\text{mm}^2$ besitzen, sind Strategien notwendig, welche ein epitaktisches Anwachsen mit Kornaufweitung unter Erhaltung der strukturellen Qualität gewährleisten. Hierzu ist ein leicht konvexes Temperaturfeld am Keimkristall erforderlich. Zusätzlich muss der Bereich um den Keim und den wachsenden Kristall höhere Temperaturen aufweisen, um ein Wachstum ohne Tiegelkontakt und Parasitärwachstum zu erreichen [115].

Hierzu wurden verschiedene Keimhalterdesigns konzipiert. Zur Vermeidung des Parasitärwachstums neben dem AlN-Keim haben sich Strahlungsschilde aus Wolfram bewährt, welche weniger Wärme in den Tiegeldeckel abführen und deshalb eine höhere Temperatur als der Keim besitzen. Die Position des Strahlungsschildes in Relation zur AlN-Keimposition wurde variiert, um die optimalen Ankeimbedingungen (leicht konvexes Temperaturfeld) zu eruieren. Abb. 93 zeigt zwei mögliche Varianten des Keimhalterdesigns.

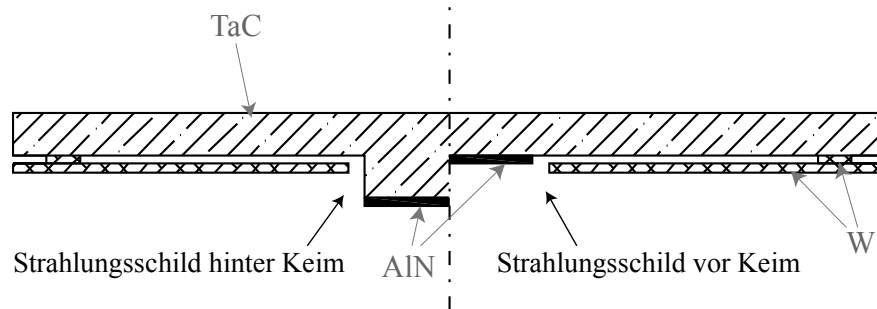


Abb. 93: Skizzen (Halbansichten) verschiedener TaC-Keimhalterdesigns; links mit W-Strahlungsschild hinter dem Al-Keim, rechts mit W-Strahlungsschild vor dem AlN-Keim

Temperaturfeldberechnungen (mit VirtualReactor) dieser beiden Keimhaltervarianten in einem sonst identischen Züchtungsaufbau zeigen, dass durch die Positionierung der Strahlungsschilde hinter dem AlN-Keim das gewünschte leicht konvexe Temperaturfeld erreicht werden kann (Abb. 94 links), währenddessen ein Strahlungsschild vor dem AlN-Keim ein konkaves Temperaturfeld direkt vor dem Keim zur Folge hat (Abb. 94 rechts).

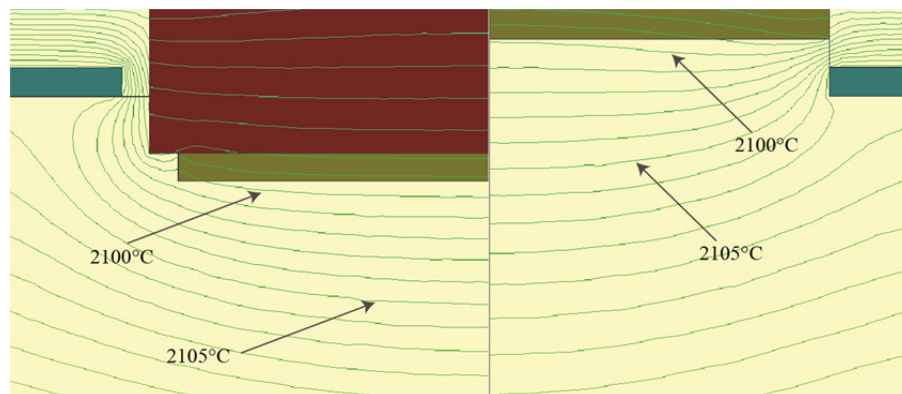


Abb. 94: Temperaturfelder (Halbansichten) zweier verschiedener Keimhalterdesigns (Isolinienabstände 1K); links existiert ein leicht konvexes Temperaturfeld am AlN-Keim, rechts liegt ein konkaves Temperaturfeld am AlN-Keim vor

Die im Folgenden beschriebenen Züchtungsversuche wurden alle mit dem optimierten Keimhalter mit leicht konvexem Temperaturfeld am Keim durchgeführt.

6.4.3 Ergebnisse und Diskussion

6.4.3.1 Kurzzeitanwachsversuche

Im Vorfeld der eigentlichen Züchtungsexperimente sind Kurzzeitversuche auf AlN-Keimen mit unterschiedlicher (0001̄)-Oberflächengüte durchgeführt worden, um die für die Homoepitaxie

notwendige Oberflächenbeschaffenheit bei Erhaltung der strukturellen Qualität des Keimes zu ermitteln. Es kamen Keime mit vier verschiedenen $(000\bar{1})$ -Oberflächen zum Einsatz:

- (i) unbearbeitet (Sägezustand)
- (ii) mechanisch poliert bis zu $1\ \mu\text{m}$ Polydiamant
- (iii) kurzzeitgetempert bei Züchtungstemperatur (der mechanischen Politur folgend)
- (iv) „as-grown“-Oberfläche ($(000\bar{1})$ -Facette eines Kristallendstücks)

Die strukturelle Oberflächenqualität wurde mittels Rockingkurven-Halbwertsbreiten FWHM ermittelt und betrug für (i), (ii), (iii) und (iv) 140, 61, 23 und 16 *arcsec*. Die vier Keime mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit und wenigen Quadratmillimetern Grundfläche wurden mittels eines Keramikklebers auf denselben Keimhalter geklebt und zeitgleich in einem Kurzzeitversuch mit einer Haltezeit von 1 h bei Züchtungstemperatur bewachsen. Abb. 95 zeigt die Wachstumsoberflächen dieser simultan gewachsenen Schichten im Nomarski-Interferenzkontrast.

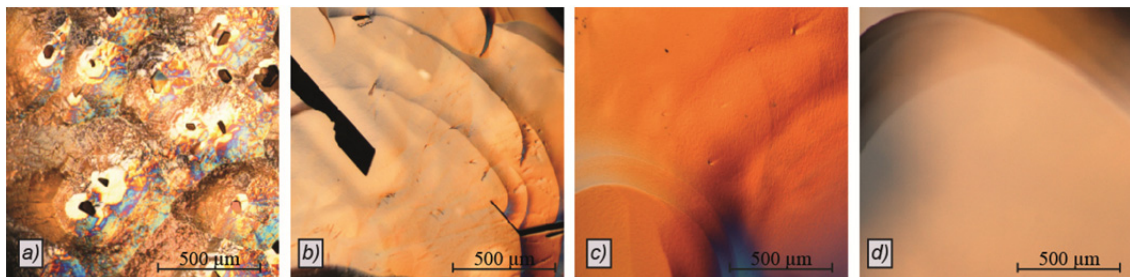


Abb. 95: Nomarski-Interferenzkontrast-Aufnahmen der $(000\bar{1})$ -Wachstumsoberfläche nach einem Kurzzeitanwuchsversuch; die $(000\bar{1})$ -Keimoberflächen waren: a) unbearbeitet (Sägezustand), b) mechanisch poliert bis zu $1\ \mu\text{m}$ Polydiamant, c) getempert, d) „as-grown“-Facette eines Kristallendstücks

Die Probe, bei der die unbearbeitete Keimoberfläche bewachsen wurde, zeigt nach der Züchtung eine stark strukturierte Oberfläche mit vielen unkoaleszierten Wachstumszentren und Fremdkornbildung (Abb. 95a) und ist für das homoepitaktische Wachstum unter Beibehaltung der strukturellen Qualität ungeeignet.

Die gewachsene Schicht auf der rein mechanisch polierten Keimoberfläche zeigt nach dem Züchtungsversuch strukturelle Defekte in Form von mehreren hundert μm langen und wenigen μm breiten Vertiefungen, welche im 60° -Winkel zueinander stehen (Abb. 95b), den Stufenfluss stören und zu einer Defektbildung beitragen können. Diese strukturellen Defekte werden dem durch die mechanische Politur nicht beseitigten „subsurface damage“ des Säge- bzw. Läppprozesses zugeordnet, das beim Aufheizen thermisch freigeätzt werden.

Der bei Züchtungstemperatur kurzzeitiggetemperte Keim zeigt diese großen strukturellen Defekte nach dem Wachstum nicht (Abb. 95c). Im Vergleich zu dem Wachstum auf einem Kristallendstück, welches nach dem homoepitaktischen Wachstum eine unter Nomarski-Kontrast störungsfreie Wachstumsoberfläche (Abb. 95d) bietet, ist aber eine rauere Oberfläche erkennbar.

In den im Folgenden gezeigten homoepitaktischen Langzeitversuchen kamen sowohl Kristallendstücke als auch getemperte $(000\bar{1})$ -Wafer zum Einsatz. Dabei wurden in der Regel vergleichbare Ergebnisse erzielt.

6.4.3.2 Volumenkristallzüchtung

Erste AlN-Volumenkristalle konnten mit Durchmesseraufweitung unter Verwendung des in Kapitel 6.4.2 vorgestellten Keimhalters homoepitaktisch gezüchtet werden. Hierzu wurden die $(000\bar{1})$ -Keime mittels eines Keramikklebers auf dem TaC-Keimhalter fixiert.

Bei Keimdurchmessern von 8 mm konnte über eine Wachstumslänge von 8 – 10 mm ein Enddurchmesser von bis zu 12 mm erreicht werden (Abb. 96).

Direkt nach dem Keim folgt ein wenige Millimeter langer konischer Aufweitungsbereich, der in den endgültigen Kristallhabitus übergeht, welcher von der $(000\bar{1})$ -Facette, den sechs $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten und einem von Vicinalflächen gekennzeichneten Übergangsbereich zwischen den beiden Regionen begrenzt wird. Ein vergleichbarer Habitus wurde von Raghothamachar et al. [119] publiziert.

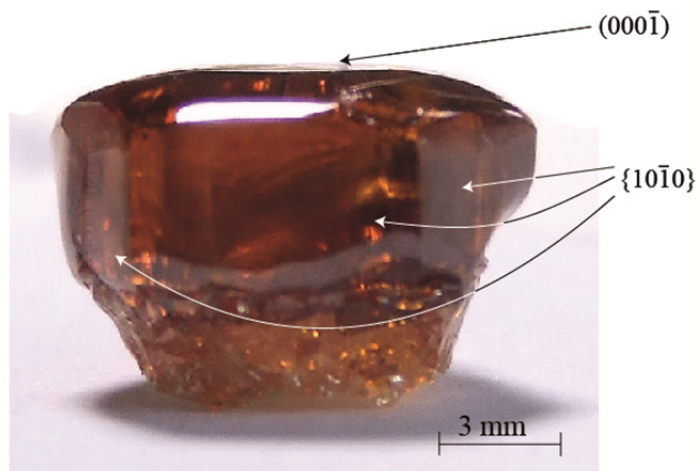


Abb. 96: homoepitaktisch gewachsener AlN-Einkristall mit Durchmesseraufweitung (Keimkristall: $(000\bar{1})$ -Wafer mit $\varnothing 8\text{ mm}$)

Röntgenografische Untersuchungen zeigen, dass die strukturelle Qualität der Keime tatsächlich beibehalten werden konnte. (0002)-Rockingkurven über die gesamte (000 $\bar{1}$)-Facette weisen bei offenem Detektor nur einen scharfen Peak mit Halbwertsbreiten von $FWHM = 12 - 22 \text{ arcsec}$ auf.

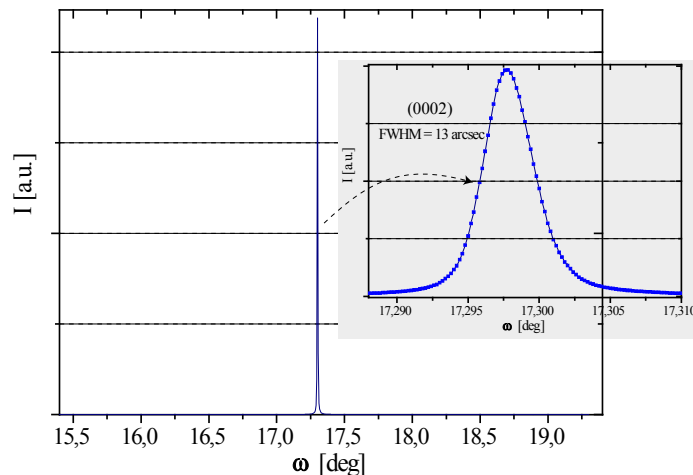


Abb. 97: (0002)-Rocking-Kurve eines homoepitaktisch gewachsenen AlN-Einkristalls, gemessen mit offener Detektorblende an der as-grown Oberfläche

Der Wachstumsmodus dieser homoepitaktisch gewachsenen AlN-Kristalle ist in dem ersten Wachstumsabschnitt durch das Stufenflusswachstum der (000 $\bar{1}$)-Facette bestimmt. Der Durchmesser der (000 $\bar{1}$)-Facette nimmt hierbei maßgeblich zu. Im folgenden Wachstumsverlauf bilden sich neben der (000 $\bar{1}$)-Facette auch die {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten aus.

Der Habitus und die ausgebildeten Facetten zeigen eine klare Analogie zu den spontan nukleierten isometrischen AlN-Kristallen. Ursache hierfür sind die beiden identischen Wachstumszonen mit der [000 $\bar{1}$]-Wachstumsrichtung und der Wachstumsnormalen auf den {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten.

Im Unterschied zu den spontan nukleierten AlN-Kristallen wächst der Einkristall dem Quellmaterial entgegen, so dass der anfänglich gewachsene konische Bereich von dem weiter wachsenden Kristall abgeschattet wird. Das {10 $\bar{1}$ 0}-Wachstum fällt in diesem Bereich geringer als bei den spontan nukleierten AlN-Kristallen aus und die konische Form des Anfangsbereichs bleibt bis zum Ende des Züchtungsversuchs erhalten.

Aktuelle Probleme liegen

- (i) in der Restporosität des Keramikklebers, was Rückseitensublimation zur Folge hat und die Ausbeute verringert

- (ii) in dem festen Anwachsen an den massiven *TaC*-Keimhalter, was aufgrund des höheren Ausdehnungskoeffizienten von *TaC* gegenüber *AlN* Abkühlspannungen zur Folge hat und zu Rissen führen kann.

Lösungsansätze bestehen in der Benutzung von Keimblenden anstelle des Keramikklebers und in der Verringerung der *TaC*-Keimhalterdicke, um dessen Festigkeit zu verringern, so dass dieser sich anstelle des *AlN*-Einkristalls beim Abkühlen unter Rissbildung entspannt. Eine weitere Variante ist die Anpassung der Tiegelmateriale Keramik auf den Ausdehnungskoeffizienten des *AlN* durch das richtige Mischungsverhältnis von *TaC* ($\alpha_{TaC} > \alpha_{AlN}$) und *W* ($\alpha_W < \alpha_{AlN}$).

6.4.4 Resümee

Es wurden erste homoepitaktisch gewachsene *AlN*-Volumenkristalle auf getemperten (000 $\bar{1}$)-Wafern und auf „as-grown“ (000 $\bar{1}$)-Facetten spontan nukleierter *AlN*-Kristalle gezüchtet. Die strukturelle Qualität konnte unter Aufweitung des Kristalldurchmessers beibehalten werden.

Das in numerischen Rechnungen optimierte Temperaturfeld am Keimhalter führt in den Wachstumsexperimenten zu einem anfänglich konischen Aufweitungsbereich und einen sich anschließenden facettierten Kristall mit prismatischen {10 $\bar{1}$ 0}-Facetten und einer großen (000 $\bar{1}$)-Facette.

Zukünftig müssen Ersatzmöglichkeiten des Keramikklebers und die Anpassung des Keimhaltermaterials hinsichtlich der Dicke oder der Zusammensetzung validiert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Promotion wurde die Volumenkristallzüchtung von AlN in einem induktiv beheizten Reaktor mit graphitbasiertem Setup mittels Physical Vapour Transport entwickelt und optimiert. Im Vorfeld der Züchtungsexperimente mussten zentrale Voraussetzungen geschaffen werden. Dazu gehören:

- (i) unter Züchtungsbedingungen stabile Tiegel,
- (ii) AlN -Quellmaterial mit geringen Verunreinigungskonzentrationen,
- (iii) fundierte numerische Simulationen des Züchtungsprozesses,
- (iv) Keime mit hoher struktureller Perfektion.

Auf Grundlage dessen konnten AlN -Volumenkristalle homoepitaktisch mit Durchmesseraufweitung unter Beibehaltung der exzellenten Keimqualität reproduzierbar gezüchtet werden.

Als mögliche Tiegelmaterien (zu (i)) wurden BN , TaC , TaN , NbC , NbN , TaB_2 und W auf ihre Tauglichkeit unter Züchtungsbedingungen getestet. TaC erwies sich aufgrund der besten chemischen Stabilität als am geeignetsten. TaC -Tiegelbestandteile wurden durch Karburierung von Ta -Bleichen, kaltisostatisches Pressen und uniaxiales Heisspressen von TaC -Pulvern hergestellt und bei der AlN -Züchtung standardmäßig eingesetzt. Neben TaC kamen auch kommerziell erworbene W -Tiegel zum Einsatz. Die Standzeiten liegen bei den gewählten Einsatzbedingungen mit $t > 500\text{ h}$ für TaC und $t > 200\text{ h}$ für W in wirtschaftlich rentablen Größenordnungen.

Zur Reduzierung der Sauerstoffverunreinigungen im AlN -Quellmaterial (zu (ii)) wurden das Hochtemperatursintern, die Reduktion mit Ammoniak und die karbothermische Reduktion mittels temperaturabhängigen Gleichgewichtsrechnungen theoretisch untersucht. Eine effektive Reduzierung der Sauerstoffkonzentration wurde für die karbothermische Reduktion mit einer Restsauerstoffkonzentration im Quellmaterial von $< 300\text{ ppm}$ experimentell bestimmt. Zukünftig könnten eine Reduktion der Sauerstoffverunreinigungen mit NH_3 in einer im Aufbau befindlichen Mikrowellenkammer oder ein mehrfaches Umsublimieren des Ausgangsmaterials (mit allerdings hohem Tiegelverschleiß) zu noch geringeren Sauerstoffkonzentrationen führen.

Die numerische Simulation des PVT-Prozesses (zu (iii)) war neben der Bereitstellung von inerten Tiegeln und verunreinigungsarmem Quellmaterial eine weitere wichtige Grundlage für eine effektive Entwicklung einer Züchtungstechnologie von AlN -Volumenkristallen. Anhand von Simulationen des Temperaturfeldes und des Massetransports konnten die Wachstumsbedingungen durch Anpassung der Züchtungsaufbauten und Prozessparameter mit vergleichsweise ge-

ringem experimentellen Aufwand optimiert werden. Die Berechnungen begleiteten alle in dieser Arbeit vorgestellten Varianten der *AlN*-Volumenkristallzüchtung. Weiterführende Simulationen quantifizierten die zeitabhängigen Veränderungen des Systems im Verlauf der homoepitaktischen Züchtungsexperimente, hervorgerufen durch die Degradation des Setups und des Massetransports von Quelle zu Keim. Auf Grundlage dieser Simulationen kann den sich verändernden Randbedingungen gezielt entgegengesteuert werden, so dass reproduzierbare Züchtungen mit nahezu konstanten Bedingungen an der Wachstumsphasengrenze über den gesamten Versuchszeitraum gewährleistet sind. Somit sind wichtige Voraussetzungen für die homoepitaktische Züchtung von Kristallen mit gleichbleibend hoher struktureller Perfektion und großen Ausbeuten geschaffen worden.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit war die Keimpräparation (zu (iv)), da *AlN*-Keime mit hoher struktureller Perfektion für homoepitaktische Volumenkristallzüchtungsversuche kommerziell nicht verfügbar sind. Hierfür kamen zwei verschiedene Züchtungsvarianten, das Wachstum dicker Templates auf *SiC*-Keimen und die spontane Nukleation freistehender *AlN*-Kristalle, zum Einsatz. Für beide Varianten wurden neue stringente Wachstumsmodelle entwickelt, welche wichtige Beiträge zu den in der Literatur diskutierten Hypothesen liefern. Weiterhin wurden wesentliche strukturelle und physikalische Eigenschaften ermittelt sowie signifikante Fremdstoffkonzentrationen bestimmt.

Die heteroepitaktischen Wachstumsexperimente auf *SiC* haben gezeigt, dass der bedeutende Vorteil dieser Züchtungsvariante, die Verfügbarkeit großer *SiC*-Keime, durch die hohe Rissanfälligkeit der gewachsenen *AlN*-Templates maßgeblich reduziert wird. Die vergleichsweise geringe strukturelle Qualität (Kleinwinkelkorngrenzen, Versetzungsdichten von $\geq 10^5 \text{ cm}^{-2}$) sowie die hohen Punktdefektdichten (Silizium- und Kohlenstoffkonzentrationen im Prozentbereich) im *AlN*-Template sind weitere Argumente gegen die Verwendung von *SiC*-Keimen als Ausgangspunkt für eine Züchtungstechnologie für *AlN*-Volumenkristalle hoher struktureller Perfektion. Veröffentlichungen der Forschergruppe in Erlangen (CrystAl-N GmbH, FAU Erlangen) zeigen außerdem, dass unter Nutzung von auf *SiC* gewachsenen *AlN*-Templates stabiles Wachstum nur in *Al*-polarer Richtung unter Ausbildung von $\{10\bar{1}n\}$ -Facetten möglich ist [148, 166]. Dies hat eine Durchmesserreduzierung des wachsenden Kristalls zur Folge, so dass nach wenigen homoepitaktischen Kristallgenerationen wieder auf *SiC*-Keime zurückgegriffen werden muss.

Die durch spontane Nukleation und anschließendes freistehendes Auswachsen gezüchteten *AlN*-Kristalle zeigen hingegen ein weitaus größeres Potential für den Einsatz als Keime bei der Homoepitaxie. Die freistehend gewachsenen Kristalle haben mit Kristallabmessungen von bis zu

$\approx 12 * 12 * 14 \text{ mm}^3$ die bisher größten publizierten Volumina für spontan nukleierte Kristalle. Die strukturelle Qualität der isometrischen Kristalle ist dabei mit Rockingkurven-Halbwertsbreiten von $FWHM < 20 \text{ arcsec}$ äußerst hoch. Die Kristalle zeigen eine zonare Struktur, hervorgerufen durch nebeneinander vorliegende Wachstumsbereiche, welche einen unterschiedlichen Fremdstoffeinbau aufweisen. Die ausschlaggebenden Verunreinigungselemente sind Sauerstoff und Kohlenstoff, welche mit Konzentrationen $[O] \leq 4 * 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $[C] \leq 7 * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eingebaut werden. Die dominierende $[000\bar{1}]$ -Wachstumsregion wächst im Stufenflussmodus. Die in dieser Zone ermittelten Versetzungsdichten gehören mit $EPD < 10^2 \text{ cm}^{-2}$ zu den besten bekannten Werten für AlN . Die N -polare Wachstumsrichtung konnte durch moderate Übersättigungen stabilisiert werden und zeigt eine stetige Aufweitung während des Kristallwachstums. Aufgrund verfahrensbedingter Faktoren (begrenzte Tiegelgröße, nicht weiter reduzierbare Nukleationsdichte) sind aber weitere Durchmesserergrößerungen auf $\varnothing > 15 \text{ mm}$ über freistehendes Auswachsen kaum zu realisieren. $\{0001\}$ -Wafer und „as-grown“ Kristallendstücke aus freistehend gewachsenen Kristallen bilden aber aufgrund der hohen strukturellen Perfektion die optimale Grundlage für die Technologieentwicklung des homoepitaktischen AlN -Volumenkristallwachstums.

In ersten Homoepitaxieexperimenten mit präparierten Keimen aus freistehend gewachsenen AlN -Kristallen konnten bis zu 10 mm lange Kristalle unter Beibehaltung der überaus hohen strukturellen Qualität der Keime gezüchtet werden ($FWHM_{(0002)} = 12 - 22 \text{ arcsec}$). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein proprietäres Keimhalterdesign entwickelt, welches ein leicht konvexes Temperaturfeld am Keim generiert und parasitäres Wachstum unterdrückt. Die gewählte N -polare Wachstumsrichtung führt, analog zu den spontan nukleierten freistehenden Kristallen, zu einem für die Kristalldurchmesserergrößerung günstigen Kristallhabitus mit sich stetig aufweitender $[000\bar{1}]$ -Facette. Es konnten Durchmesserergrößerungen von $\approx 8 \text{ mm}$ auf $\approx 12 \text{ mm}$ in einer Züchtungsgeneration erzielt werden.

Ausgehend von den Erfahrungen bei der SiC -Volumenkristallzüchtung am IKZ Berlin und den aktuellen Fortschritten des derzeitigen Technologieführers bei der AlN -Volumenkristallzüchtung (Hexatech Inc.) erscheint die Bereitstellung industriell relevanter Kristalldurchmesser von $1 - 2''$ durch die Züchtung mehrerer Kristallgenerationen mit gleichbleibend hoher Perfektion und stetiger Durchmesserergrößerung möglich. Alle wichtigen experimentellen Rahmenbedingungen (Reaktorabmessungen, Temperaturfelddesign) sind für ein „Upscaling“ der Kristallabmessungen am IKZ prinzipiell gegeben, begrenzend wirkt sich hier v.a. der durch die aktuelle kaltsostatische Presse limitierte Maximaldurchmesser der TaC -Tiegel aus.

Für die Verwendung von AlN -Volumenkristallen als Substratmaterial für effiziente Bauelemente sind neben den wirtschaftlich sinnvollen Durchmessern und der hohen strukturellen Qualität der AlN -Substrate noch weitere Themenschwerpunkte zu bearbeiten: Die Schichtepitaxie mittels MOCVD, MBE und HVPE erfordern eine möglichst störungsfreie und planare Substratoberfläche, welche nur durch eine wirksame chemo-mechanische Planarisierung (CMP) gewährleistet werden kann. Diese wird weltweit bisher nur von wenigen Gruppen für AlN beherrscht [6, 7]. Zukünftige Entwicklungsschritte sind weiterhin bei der Optimierung der Dotier- sowie Kontaktierbarkeit der AlN -Substrate und $Al(Ga)N$ -Schichten nötig, um das volle Potential des Materialsystems auszuschöpfen und die Effizienz der Bauelemente zu erhöhen.

Bei der für optoelektronische Lichtemitter auf $Al(Ga)N$ -Basis außerdem wichtigen hohen UV-Transparenz des Substrates wurden in jüngster Zeit wichtige Durchbrüche erzielt. Die Absorptionsbande bei $\approx 265\text{ nm}$ wurde auf Kohlenstoffdotierungen zurückgeführt [31]. Eigene Untersuchungen zeigen, dass nicht nur die absolute Kohlenstoffkonzentration im AlN für die Intensität der Defektbande verantwortlich ist. Durch ein hohes $[O]/[C]$ -Konzentrationsverhältnis im AlN könnte eventuell die Absorptionsbande verringert und die UV-Transparenz erhöht werden [127]. Es bedarf zusätzlicher Analysen zur Klärung des genauen Defektmechanismus, um effiziente Strategien zur Minimierung der Absorption der kritischen Defektbande zu entwickeln.

Referenzen

- [1] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers, *Semiconductor Science and Technology*, 26 (2011) 014036.
- [2] Z. Ren, Q. Sun, S.-Y. Kwon, J. Han, K. Davitt, Y.K. Song, A.V. Nurmikko, H.-K. Cho, W. Liu, J.A. Smart, L.J. Schowalter, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 91 (2007).
- [3] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, 2006.
- [4] H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, N. Kamata, *physica status solidi (c)*, 6 (2009) S356-S359.
- [5] Y. Taniyasu, M. Kasu, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1273-1277.
- [6] R.T. Bondokov, S.G. Mueller, K.E. Morgan, G.A. Slack, S. Schujman, M.C. Wood, J.A. Smart, L.J. Schowalter, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 4020-4026.
- [7] R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessner, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) H530.
- [8] L. Bayarjargal, B. Winkler, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 100 (2012) 021909.
- [9] N.A. Cormack, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1730-1732.
- [10] J.C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (New York: Academic) (1973).
- [11] W.A. Harrison, Dover Publications Inc., Freeman, (1989).
- [12] O. Ambacher, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) 2653.
- [13] J.L. Weyher, P.D. Brown, J.L. Rouviere, T. Wosinski, A.R.A. Zaurer, I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, 210 (2000) 151.
- [14] M. Bickermann, S. Schmidt, B.M. Epelbaum, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 300 (2007) 299-307.
- [15] D. Zhuang, J.H. Edgar, *Material Science and Engineering*, 48 (2005) 1-46.
- [16] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Physical Review B*, 56 (1997) R10024-R10027.
- [17] Y. Goldberg, Eds. Levinstein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc, (2001) 31-47.
- [18] W. Kleber, H.J. Bausch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, 1998.
- [19] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48 (1987) 641-647.
- [20] G.A. Slack, T.F. McNelly, *Journal of Crystal Growth*, 42 (1977) 560-563.
- [21] J.H. Edgar, *INSPEC, Properties of group III nitrides*, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1994.
- [22] J.C. Rojo, L.J. Schowalter, K. Morgan, D.I. Florescu, F.H. Pollak, B. Raghothamachar, M. Dudley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 680E (2001) E2.1.1.
- [23] P.D. W. M. Haynes, P.D. David R. Lide, P.D. Thomas J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2012-2013*, Taylor & Francis Group, 2012.
- [24] M. Feneberg, R.A.R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann, *Physical Review B*, 82 (2010) 075208.
- [25] R. Collazo, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessner, R. Kirste, A. Hoffmann, Z. Sitar, in, *Optical Society of America*, 2011, pp. CTuU2.
- [26] J.R. Grandusky, S.R. Gibb, M.C. Mendrick, C. Moe, M. Wraback, L.J. Schowalter, *Applied Physics Express*, 4 (2011).
- [27] T. Wunderer, C.L. Chua, Z.H. Yang, J.E. Northrup, N.M. Johnson, G.A. Garrett, H.G. Shen, M. Wraback, *Applied Physics Express*, 4 (2011).
- [28] M. Kneissl, Z. Yang, M. Teepe, C. Knollenberg, O. Schmidt, P. Kiesel, N.M. Johnson, S. Schujman, L.J. Schowalter, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 101 (2007) 123103.
- [29] T. Erlbacher, M. Bickermann, B. Kallinger, E. Meissner, A.J. Bauer, L. Frey, *physica status solidi (c)*, 9 (2012) 968-971.

-
- [30] T. Mukai, D. Morita, M. Yamamoto, K. Akaishi, K. Matoba, K. Yasutomo, Y. Kasai, M. Sano, S.-i. Nagahama, *physica status solidi (c)*, 3 (2006) 2211-2214.
 - [31] R. Collazo, J.Q. Xie, B.E. Gaddy, Z. Bryan, R. Kirste, M. Hoffmann, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, D.L. Irving, Z. Sitar, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 100 (2012) 191914.
 - [32] Z. Gu, L. Du, J.H. Edgar, N. Nepal, J.Y. Lin, H.X. Jiang, R. Witt, *Journal of Crystal Growth*, 297 (2006) 105-110.
 - [33] T. Koyama, M. Sugawara, T. Hoshi, A. Uedono, J.F. Kaeding, R. Sharma, S. Nakamura, S.F. Chichibu, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 90 (2007) 241914-241914-241913.
 - [34] A. Sedhain, N. Nepal, M.L. Nakarmi, T.M. Al tahtamouni, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Z. Gu, J.H. Edgar, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 93 (2008) 041905-041905-041903.
 - [35] S.B. Thapa, J. Hertkorn, F. Scholz, G.M. Prinz, R.A.R. Leute, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, O. Klein, J. Biskupek, U. Kaiser, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 4939-4941.
 - [36] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *physica status solidi (c)*, 7 (2010) 21-24.
 - [37] P. Lu, R. Collazo, R.F. Dalmau, G. Durkaya, N. Dietz, Z. Sitar, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 93 (2008) 131922.
 - [38] A. Sedhain, L. Du, J.H. Edgar, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 95 (2009) 262104.
 - [39] G.D. Chen, M. Smith, J.Y. Lin, H.X. Jiang, S.-H. Wei, M.A. Khan, C.J. Sun, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 68 (1996) 2784-2786.
 - [40] K.B. Nam, J. Li, M.L. Nakarmi, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 84 (2004) 5264-5266.
 - [41] H. Kawanishi, M. Senuma, M. Yamamoto, E. Niikura, T. Nukui, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 89 (2006) 081121.
 - [42] A.A. Yamaguchi, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 96 (2010) 151911.
 - [43] S.X. Jin, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 77 (2000) 3236-3238.
 - [44] T.N. Oder, J. Shakya, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 83 (2003) 1231-1233.
 - [45] T.N. Oder, K.H. Kim, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 84 (2004) 466-468.
 - [46] D.K. Gaskill, L.B. Rowland, K. Doverspike, J.H. Edgar (Ed.), *Properties of Group III Nitrides*, Inspec/IEE Stevenage, (1994) 101.
 - [47] E. Monroy, J. Zenneck, G. Cherkashinin, O. Ambacher, M. Hermann, M. Stutzmann, M. Eickhoff, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 88 (2006) 071906.
 - [48] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Nature*, 441 (2006) 325-328.
 - [49] C. Stampfl, C.G.V.d. Walle, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 72 (1998) 459-461.
 - [50] K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 83 (2003) 878-880.
 - [51] M.L. Nakarmi, K.H. Kim, M. Khizar, Z.Y. Fan, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 86 (2005) 092108.
 - [52] O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 85 (1999) 3222-3233.
 - [53] M. Shur, R. Gaska, A. Khan, *Materials Science Forum*, 353-356 (2001) 807-814.
 - [54] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischerauer, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 72 (1998) 2400-2402.
 - [55] B. Gang, D. Ciplys, M.S. Shur, L.J. Schowalter, S.B. Schujman, R. Gaska, Leaky surface acoustic waves in single-crystal AlN substrate, in: *High Performance Devices, 2004. Proceedings. IEEE Lester Eastman Conference on, 2004*, pp. 213-222.
 - [56] S.V. Biryukov, H. Schmidt, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht, T.Y. Chemekova, Y.N. Makarov, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 106 (2009) 126103.
 - [57] V.W.L. Chin, T.L. Tansley, T. Osotchan, *J. Appl. Phys*, 75 (1994) 7365.

- [58] S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Porowski, J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel (Ed): Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors, (1999) 21.
- [59] W.J. Meng, Ed. Edgar J.H., EMIS Datareviews Series, N11, (1994) 22-29.
- [60] D. Gerlich, S.L. Dole, G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solids, 47 (1986) 437-441.
- [61] K. Wang, R.R. Reeber, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 482 (1998) 863.
- [62] L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1132-1136.
- [63] J. Xie, S. Mia, R. Dalmau, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar, physica status solidi (c), 8 (2011) 2407-2409.
- [64] F. Briegleb, A. Geuther, Ann. Chem., 123 (1862) 228.
- [65] R. Fichter, G. Oosterheld, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 21 (1915) 50-54.
- [66] H. Funk, H. Böhlend, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 334 (1964) 155-162.
- [67] K.M. Taylor, C. Lenie, Journal of The Electrochemical Society, 107 (1960) 308-314.
- [68] B. Krukowska-Fulde, T. Niemyski, Electron Tech., 3 (1970) 3.
- [69] G.A. Cox, D.O. Cummins, K. Kawabe, R.H. Tredgold, J. Phys. Chem. Sol., 28 (1967) 543.
- [70] J.A. Kohn, P.G. Cotter, R.A. Potter, Am. Miner., 41 (1956) 355.
- [71] J. Pastrnak, L. Roskovcova, Phys. Stat. Sol., 7 (1964) 331.
- [72] K. Kwabe, R.H. Tredgold, Y. Inuishi, Electr. Eng. Jpn., 87 (1967) 63.
- [73] R.F. Rutz, Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 379.
- [74] T. Ishii, T. Sato, M. Iwata, Miner. J., 8 (1975) 1.
- [75] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, R.H. Tredgold, Solid State Communications, 3 (1965) 99-100.
- [76] H.D. Witzke, Phys. Stat. Sol. b, 2 (1962) 1109.
- [77] G.A. Slack, T.F. McNelly, Journal of Crystal Growth, 34 (1976) 263-279.
- [78] L.M. Sheppard, Am. Ceram. Soc., Bull. 69 (1990) 1801-1812.
- [79] C.M. Balkas, Z. Sitar, T. Zheleva, L. Bergman, R. Nemanich, R.F. Davis, Journal of Crystal Growth, 179 (1997) 363-370.
- [80] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik, V. Dmitriev, MRS Online Proceedings Library, 595 (1999) F99-W96.95.
- [81] Y. Katagiri, S. Kishino, K. Okuura, H. Miyake, K. Hiramatsu, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 2831-2833.
- [82] O. Kovalenkov, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, A. Usikov, V. Dmitriev, Journal of Crystal Growth, 281 (2005) 87-92.
- [83] K. Kamei, Y. Shirai, T. Tanaka, N. Okada, A. Yauchi, H. Amano, phys. stat. sol. (c), 4 (2007) 2211-2214.
- [84] C.O. Dugger, Mater. Res. Bull., 9 (1974) 331-336.
- [85] M. Bockowski, Crystal Research and Technology, 36 (2001) 771-787.
- [86] Y. Kangawa, R. Toki, T. Yayama, B.M. Epelbaum, K. Kakimoto, Applied Physics Express, 4 (2011).
- [87] B. Wang, M.J. Callahan, Crystal Growth & Design, 6 (2006) 1227-1246.
- [88] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Palczewska, A. Wyszomolek, M. Kaminska, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 3 (1998) 1-4.
- [89] I. GRZEGORY, J. JUN, M. BOCKOWSKI, S. KRUKOWSKI, M. WROBLEWSKI, B. LUCZNIK, S. POROWSKI, J. Phys. Chem. Solids, 56 (1995) 639-647.
- [90] D.L. Barrett, R.G. Seidensticker, W. Gaida, R.H. Hopkins, W.J. Choyke, Journal of Crystal Growth, 109 (1991) 17-23.
- [91] Y.M. Tairov, Materials Science and Engineering: B, 29 (1995) 83-89.
- [92] H.J. Rost, D. Siche, J. Dolle, W. Eiserbeck, T. Müller, D. Schulz, G. Wagner, J. Wollweber, Materials Science and Engineering: B, 61-62 (1999) 68-72.

- [93] B.M. Epelbaum, M. Bickermann, S. Nagata, P. Heimann, O. Filip, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 305 (2007) 317-325.
- [94] O. Filip, B.M. Epelbaum, M. Bickermann, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *Materials Science Forum*, 615-617 (2009) 983-986.
- [95] Y.N. Makarov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, D.S. Bazarevskiy, T.Y. Chemekova, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.D. Roenkov, A.S. Segal, Y.A. Vodakov, M.G. Ramm, S. Davis, G. Humenic, H. Helava, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 881-886.
- [96] P. Lu, J.H. Edgar, C. Cao, K. Hohn, R. Dalmau, R. Schlessner, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 2464-2470.
- [97] R.R. Sumathi, R.U. Barz, A.M. Gigler, T. Straubinger, P. Gille, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.*, 209 (2012) 415-418.
- [98] N. Mizuhara, M. Miyanaga, S. Fujiwara, H. Nakahata, T. Kawase, *phys. stat. sol. (c)*, 4 (2007) 2244-2247.
- [99] T. Kato, I. Nagai, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, H. Okumura, *phys. stat. sol. (c)*, 7 (2010) 1775-1777.
- [100] H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, N. Ichinose, *Journal of Crystal Growth*, 311 (2009) 1291-1295.
- [101] S. Zuo, J. Wang, X. Chen, S. Jin, L. Jiang, H. Bao, L. Guo, W. Sun, W. Wang, *Crystal Research and Technology*, 47 (2012) 139-144.
- [102] M. Bickermann, O. Filip, B.M. Epelbaum, P. Heimann, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, E. Wedler, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 339 (2012) 13-21.
- [103] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *phys. stat. sol. (c)*, 5 (2008) 1502-1504.
- [104] M. Bickermann, O. Filip, B.M. Epelbaum, P. Heimann, A. Winnacker, *physica status solidi (c)*, 7 (2010) 1746-1748.
- [105] O. Filip, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, P. Heimann, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 2522-2526.
- [106] Y. Shi, B. Liu, L. Liu, J.H. Edgar, E.A. Payzant, J.M. Hayes, M. Kuball, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 6 (2001) 1.
- [107] S.G. Mueller, R.T. Bondokov, K.E. Morgan, G.A. Slack, S.B. Schujman, J. Grandusky, J.A. Smart, L.J. Schowalter, *physica status solidi (a)*, 206 (2009) 1153-1159.
- [108] L.J. Schowalter, G.A. Slack, J.B. Whitlock, K. Morgan, S.B. Schujman, B. Raghothamachar, M. Dudley, K.R. Evans, *physica status solidi (c)*, 0 (2003) 1997-2000.
- [109] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 269 (2004) 432-442.
- [110] V. Noveski, R. Schlessner, B. Raghothamachar, M. Dudley, S. Mahajan, S. Beaudoin, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 279 (2005) 13-19.
- [111] C. Hartmann, J. Wollweber, C. Seitz, M. Albrecht, R. Fornari, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 930-934.
- [112] B.M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 265 (2004) 577-581.
- [113] B.M. Epelbaum, S. Nagata, M. Bickermann, P. Heimann, A. Winnacker, *phys. stat. sol. (b)*, 244 (2007) 1780-1783.
- [114] M. Bickermann, P. Heimann, B.M. Epelbaum, *physica status solidi (c)*, 3 (2006) 1902-1906.
- [115] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlessner, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 2519-2521.
- [116] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlessner, R. Collazo, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 286 (2006) 205-208.
- [117] P. Lu, R. Collazo, R.F. Dalmau, G. Durkaya, N. Dietz, B. Raghothamachar, M. Dudley, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2009) 58-63.
- [118] R. Dalmau, B. Moody, J. Xie, R. Collazo, Z. Sitar, *physica status solidi (a)*, 208 (2011) 1545-1547.

-
- [119] B. Raghothamachar, R. Dalmau, B. Moody, S. Craft, R. Schlesser, J.Q. Xie, R. Collazo, M. Dudley, Z. Sitar, *Materials Science Forum*, 717-720 (2012) 1287-1290.
 - [120] G.R. Yazdi, M. Beckers, F. Giuliani, M. Syväjärvi, L. Hultman, R. Yakimova, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 94 (2009) 082109.
 - [121] J. Li, X. Hu, S. Jiang, L. Ning, Y. Wang, X. Chen, X. Xu, J. Wang, M. Jiang, *Journal of Crystal Growth*, 293 (2006) 93-96.
 - [122] H. Qi-Feng, D. Cheng-Hong, Q. Kai, J. Chang-Jian, L. Xin-Hua, Z. Fei, Y. Zhi-Jun, C. Xian-Cun, Z. Xiu-Ju, W. Yu-Qi, *Chinese Physics Letters*, 24 (2007) 3555.
 - [123] S. Wang, B. Raghothamachar, M. Dudley, A.G. Timmerman, *MRS Online Proceedings Library*, 892 (2005) FF30-06.
 - [124] Y. Melnik, V. Soukhoveev, V. Ivantsov, V. Sizov, A. Pechnikov, K. Tsvetkov, O. Kovalenkov, V. Dmitriev, A. Nikolaev, N. Kuznetsov, E. Silveira, J. Freitas, *phys. stat. sol. (a)*, 200 (2003) 22-25.
 - [125] N.B. Singh, A. Berghmans, H. Zhang, T. Wait, R.C. Clarke, J. Zingaro, J.C. Golombeck, *Journal of Crystal Growth*, 250 (2003) 107-112.
 - [126] C. Hartmann, M. Albrecht, J. Wollweber, J. Schuppang, U. Juda, C. Guguschev, S. Golka, A. Dittmar, R. Fornari, *Journal of Crystal Growth*, 344 (2012) 19-26.
 - [127] C. Hartmann, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Irmscher, A. Kwasniewski, F. Langhans, T. Neugut, M. Bickermann, *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, accepted manuscript (2013).
 - [128] H.M. Manasevit, *Journal of Crystal Growth*, 13–14 (1972) 306-314.
 - [129] S. Strite, H. Morkoc, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 10 (1992) 1237-1266.
 - [130] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R.V. Overstraeten, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 87 (2000) 965-1006.
 - [131] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenburg, S.L. Gilbert, *J. Appl. Phys.*, 44 (1973).
 - [132] B. Matthes, E. Broszeit, O. Zucker, P. Gauer, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 178-184.
 - [133] Z. Chen, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. Denbaars, S. Nakamura, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 93 (2008).
 - [134] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A.S.E.), *Wide Bandgap Semiconductors - Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, (Springer-Verlag, Berlin, Germany), (2007).
 - [135] K. Ban, J.-i. Yamamoto, K. Takeda, K. Ide, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano, *Applied Physics Express*, 4 (2011) 052101.
 - [136] M. Funato, K. Matsuda, R.G. Banal, R. Ishii, Y. Kawakami, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 082001-082001.
 - [137] T. Nagashima, A. Hakomori, T. Shimoda, K. Hironaka, Y. Kubota, T. Kinoshita, R. Yamamoto, K. Takada, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Yanagi, *Journal of Crystal Growth*, 350 (2012) 75-79.
 - [138] Y. Kumagai, Y. Kubota, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlesser, B. Moody, J.Q. Xie, H. Murakami, A. Koukitu, Z. Sitar, *Applied Physics Express*, 5 (2012).
 - [139] T. Kinoshita, K. Hironaka, T. Obata, T. Nagashima, R. Dalmau, R. Schlesser, B. Moody, J. Xie, S. Inoue, Y. Kumagai, A. Koukitu, Z. Sitar, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 122101.
 - [140] T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, Y. Kumagai, J. Xie, R. Collazo, H. Murakami, H. Okamoto, A. Koukitu, Z. Sitar, *Appl. Phys. Express*, 5 (2012) 125501.
 - [141] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Supplement, Springer-Verlag, Berlin, (1977) 861.
 - [142] S.K. Lilov, *Mater. Sci. Eng. B* 21 (1993) 65.
 - [143] L. Liu, J.H. Edgar, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) G12-G15.
 - [144] B.M. Epelbaum, M. Bickermann, A. Winnacker, *Materials Science Forum*, 457-460 (2004) 1537-1540.
 - [145] B.M. Epelbaum, M. Bickermann, A. Winnacker, *Mater. Sci. Forum*, 433-436 (2003) 983-986.

-
- [146] R. Dalmau, R. Schlessner, B.J. Rodriguez, R.J. Nemanich, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) 68-74.
- [147] P. Lu, J.H. Edgar, R.G. Lee, J. Chaudhuri, *Journal of Crystal Growth*, (2007).
- [148] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, O. Filip, B. Tautz, P. Heimann, A. Winnacker, *physica status solidi (c)*, 9 (2012) 449-452.
- [149] *Crystal growth for beginners*. 2nd edition. Edited by Ivan V Markov. World Scientific Press, (2004) Chapter 1.6.
- [150] L.J. Schowalter, J. Carlos Rojo, Nikolai Yakolev, Yuriy Shusterman, Katherine Dovidenko, Rungjun Wang, Ishwara Bhat, a.G.A. Slack, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 595 (2000) W6.7.1 - W6.7.6.
- [151] www.geodsz.com/deu/d/Röntgenstrukturanalyse.
- [152] M. Leszczynski, *Physical Review B*, 48 (1993) 17046-17052.
- [153] M.A. Moram, M.E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72 (2009) 036502.
- [154] B. Raghothamachar, M. Dudley, G. Dhanaraj, *X-Ray Topography Techniques for Defect Characterization of Crystals*, in: G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Eds.) *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1425-1451.
- [155] L. Reimer, P.W. Hawkes, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, 1998.
- [156] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer Academic Pub, 2000.
- [157] B.G. Yacobi, D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Springer, 1990.
- [158] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, 2009.
- [159] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, 1990.
- [160] J.L. Weyher, *Superlattices and Microstructures*, 40 (2006) 279-288.
- [161] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Wiley, 2001.
- [162] G.R. Yazdi, M. Syväjärvi, R. Yakimova, *Journal of Crystal Growth*, 300 (2007) 130-135.
- [163] B. Liu, J.H. Edgar, Z. Gu, D. Zhuang, B. Raghothamachar, M. Dudley, A. Sarua, M. Kuball, H.M.M. III, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 9 (2004) 1-11.
- [164] J.C. Rojo, L.J. Schowalter, R. Gaska, M. Shur, M.A. Khan, J. Yang, D.D. Koleske, *J. Cryst. Growth*, 240 (2002) 508.
- [165] D. Zhuang, R. Schlessner, Z. Sitar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 831 (2005) 595-600.
- [166] O. Filip, B.M. Epelbaum, M. Bickermann, P. Heimann, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 427-431.
- [167] L.J. Schowalter, G.A. Slack, *Patent Application Country: Application: US; Patent Country: US; Priority Application Country: US 2003127044, 0710; Patent Application Date: 20020920; Priority Application Date: 20010921*, (2003).
- [168] L.J. Schowalter, *United States Patent 6719843*, (2004).
- [169] G.A. Slack, J. Whitlock, K. Morgan, L.J. Schowalter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 798 (2004) Y10.74.11.
- [170] J.H. Edgar, L.H. Robins, S.E. Coatney, L. Liu, K. Ignatiev, Z. Rek, *Mater. Sci. Forum* 338-342 (2000) 1599-1602.
- [171] R. Schlessner, R. Dalmau, R. Yakimova, Z. Sitar, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 693 (2002) I.9.4.1-I.9.4.6.
- [172] B. Liu, J.H. Edgar, B. Raghothamachar, M. Dudley, J.Y. Lin, H.X. Jiang, A. Sarua, M. Kuball, *Material Science and Engineering*, 117 (2005) 99-104.
- [173] M. Albrecht, J. Wollweber, M. Rossberg, M. Schmidbauer, C. Hartmann, R. Fornari, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 88 (2006) 233619.
- [174] D.W. Brenner, R. Schlessner, Z. Sitar, R. Dalmau, R. Collazo, Y. Li, *Surface Science*, 560 (2004) 202-206.

- [175] R. Schlessner, R. Dalmau, D. Zhuang, R. Collazo, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) 75-80.
- [176] C. Hartmann, J. Wollweber, M. Albrecht, I. Rasin, *phys. stat. sol. (c)*, 3 (2006) 1608-1612.
- [177] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Y. Chemekova, A.D. Roenkov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Y.N. Makarov, M.G. Ramm, H. Helava, *Journal of Crystal Growth*, 281 (2005) 93-100.
- [178] V. Noveski, R. Schlessner, S. Mahajan, S. Beaudoin, Z. Sitar, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, (2004).
- [179] R. Dalmau, R. Schlessner, Z. Sitar, *phys. stat. sol. (c)*, 2 (2004) 2036-2039.
- [180] T. Epicier, R. Freer (ed.), *the physics and chemistry of carbides, nitrides, borides*, (1990) 215-248.
- [181] L.E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic press, (1971).
- [182] H. Wiesenberger, W. Lengauer, P. Ettmayer, *Acta mater.*, 46 (1998) 651-666.
- [183] W.F. Brizes, J.M. Tobin, *J. Amer. Ceram. Soc. - Discussions and Notes*, 50 (1967) 115-116.
- [184] K. Yvon, E. Parthe, *Acta. Cryst.*, B26 (1970) 149-153.
- [185] E. Rudy, S. Windisch, C.E. Brukl, *Planseeber. Pulvermet.*, 16 (1968) 3.
- [186] N. Terao, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (1971) 248-259.
- [187] W. Ensinger, M. Kiuchi, M. Satou, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) 6630-6635.
- [188] D. Kim, H. Lee, D. Kim, Y.K. Kim, *Journal of Crystal Growth*, 283 (2005) 404-408.
- [189] D.A. Prokoshkin, T.A. Voronova, A.S. Gorbova, V.N. Kashirtsev, *Metal Science and Heat Treatment*, 26 (1984) 357-360.
- [190] M. Joguet, W. Lengauer, M. Bohn, J. Bauer, *Journal of Alloys and Compounds*, 269 (1998) 233-237.
- [191] W. LENGAUER, M. BOHN, B. WOLLEIN, K. LISAK, *Acta mater.*, 48 (2000) 2633-2638.
- [192] T. Mashimo, S. Tashiro, T. Toya, H. Yamazaki, S. Yamaya, K. Oh-ishi, Y. Syono, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 3439.
- [193] E.K. Storms, "The Refractory Carbides (Refractory Materials, Vol. 2) ", Academic, New York, (1967).
- [194] J.E. Macintyre, (ed.) *Dictionary of inorganic compounds*, volumes 1-3, Chapman & Hall, London, UK, (1992).
- [195] R.C. Jeanette, L.H. Richard, *The Journal of Chemical Physics*, 39 (1963) 248-249.
- [196] T.S. Verkhoglyadova, S.N. L'vov, V.F. Nemchenko, G.V. Samsonov, *Izvestiya VUZ. Fizika*, 10 (1967) 31-34.
- [197] D. Rafaja, W. Lengauer, H. Wiesenberger, *Acta mater.*, 46 (1998) 3477-3483.
- [198] D. RAFAJA, W. LENGAUER, H. WIESENBERGER, M. JOGUET, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 29A (1998) 439-446.
- [199] K. Yvon, E. Parthe, *Acta. Cryst.*, B26 (1970) 149 - 153.
- [200] N. Alexandre, M. Desmaison, F. Valin, M. Boncoeur, *Key Engineering Materials*, 132-136 (1997) 868-871.
- [201] K. Frisk, A.F. Guillermet, *Journal of Alloys and Compounds*, 238 (1996) 167-179.
- [202] V.I. Smirnova, B.F. Ormont, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 96 (1954) 557.
- [203] R. Dalmau, B. Raghathamachar, M. Dudley, R. Schlessner, Z. Sitar, *Materials Research Society*, 798 (2004) Y2.9.1 -Y2.9.5
- [204] A. SZÖKEFALVI-NAGY, H.JEHN, *Zeitschrift für Metallkunde*, 75 (1984) 389-394.
- [205] S. Mahne, B. Harbrecht, F. Krumeich, *Journal of Alloys and Compounds*, 218 (1995) 177-182.
- [206] M. Wittmer, *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) 1007.
- [207] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, "Refractory Hard Metals", Macmillan, New York, (1953).
- [208] P.M. Amaral, J.C. Fernandes, L.G. Rosa, D. Martinez, J. Rodriguez, N. Shohoji, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 18 (2000) 47-53.
- [209] H.I. Helava, M.G. Ramm, *United States Patent US 2005/0178315 A1*, (2005).
- [210] T. Tsutsumoto, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 371-375.
- [211] R. Lesser, G. Brauer, *Z. Metallk.*, 49 (1958) 622.

-
- [212] A. Krajewski, L. D'Alessio, G.D. Maria, *Cryst. Res. Technol.*, 33 (1998) 341–374.
 - [213] G. Santoro, *Trans. AIME*, 227 (1963) 1361.
 - [214] R. Schlessner, R. Dalmau, V. Noveski, Z. Sitar, Patent EP1868959 (B1) — 2011-08-17
 - [215] S.A. Shvab, F.F. Egorov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 11 (1982) 76-79.
 - [216] X. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, *Materials Letters*, 62 (2008) 4251–4253.
 - [217] E. Lassner, W.D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, (1999).
 - [218] J.W.M. Cauley, P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, D.P. Dandekar, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 223–236.
 - [219] D.J. DUCHESNE, K.W. HIPPS, B.A. GRASHER, M.G. NORTON, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 18 (1999) 877– 879.
 - [220] R. Schlessner, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 234 (2002) 349-353.
 - [221] Y. Li, D.W. Brenner, *Physical review Letters*, 92 (2004) 075503-075501 - 075503-075504.
 - [222] Y. Li, D.W. Brenner, *Journal Of Applied Physics*, 100 (2006) 084901.
 - [223] N.N. Sirota, V.Z. Golodushko, *Tezisy Dokl., Vses. Konf. Khi., Svyazi Poluprovodn. Polumetallakh 5th*, (1974).
 - [224] C. Gugushev, A. Dittmar, E. Moukhina, C. Hartmann, S. Golka, J. Wollweber, M. Bickermann, R. Fornari, *Journal of Crystal Growth*, 360 (2012) 185-188.
 - [225] R.A. Youngman, J.H. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3238.
 - [226] S.Y. Karpov, A.V. Kulik, I.N. Przhivalskii, M.S. Ramm, Y.N. Makarov, *phys. stat. sol. (c)*, 0 (2003) 1989-1992.
 - [227] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morelli, J.A. Freitas, *Journal of Crystal Growth*, 246 (2002) 287-298.
 - [228] J.H. Harris, R.A. Youngman, R.G. Teller, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 1763.
 - [229] T. Mattila, R.M. Nieminen, *Phs. Rev. B* 54, (1996) 16676.
 - [230] C. Stampfl, C.C.G.V.d. Walle, *PHYSICAL REVIEW B*, 65 (2002) 155212-155211 - 155212-155210.
 - [231] G.A. Slack, R.A. Tanzili, R.O. Pohl, J.W. Vandersnade, *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (1987) 641.
 - [232] F.J.-M. Haussonne, *Materials and Manufacturing Processes* 10 (1995) 717-755.
 - [233] J. Bermudo, M.I. Osendi, J.L.G. Fierro, *Ceramics International* 26 (2000) 141-146.
 - [234] I. Dutta, S. Mitra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 3149.
 - [235] B.M. Epelbaum, P. Heimann, M. Bickermann, A. Winnacker, *phys. stat. sol. (c)*, 2 (2005) 2070-2073.
 - [236] R. Dalmau, B. Raghothamachar, M. Dudley, R. Schlessner, Z. Sitar, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 798 (2004) Y2.9.1.
 - [237] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker, *J. Crystal Growth*, 269 (2004) 432.
 - [238] H.E. Huey, Q.S. Wang, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21 (2000) 599-606.
 - [239] C.-Y. Hsieh, C.-N. Lin, S.-L. Chung, J. Cheng, D.K. Agrawal, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 343–350.
 - [240] G. Xu, T. Olorunyolemi, O. Wilson, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, 17 (2002) 2837-2845.
 - [241] B. Vaidhyanathan, D.K. Agrawal, R. Roy, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 974-981.
 - [242] B. Vaidhyanathan, K.J. Rao, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1196-1200.
 - [243] P.M. Dryburgh, *Journal of Crystal Growth*, 125 (1992) 65-68.
 - [244] S.Y. Karpov, D.V. Zimina, Y.N. Makarov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, Y.A. Vodakov, *phys. stat. sol. (a)*, 176 (1999) 435.
 - [245] A.S. Segal, S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, Y.A. Vodakov, *Journal of Crystal Growth*, 211 (2000) 68-72.
 - [246] E. Mokhov, S. Smirnov, A. Segal, D. Bazarevskiy, Y. Makarov, M. Ramm, H. Helava, *Materials Science Forum*, 457-460 (2004) 1545-1548.
 - [247] L. Liu, J.H. Edgar, *Journal of Crystal Growth*, 220 (2000) 243-253.

-
- [248] V. Noveski, R. Schlessner, S. Mahajan, S. Beaudoin, Z. Sitar, *Journal of Crystal Growth*, 264 (2004) 369-379.
- [249] B. Wu, H. Zhang, *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 13 (2005) 861-873.
- [250] B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, 338 (2012) 69-74.
- [251] M.V. Averyanova, I.N. Przhevalskii, S.Y. Karpov, Y.N. Makaro, M.S. Ramm, R.A. Talalaev, *Material Science and Engineering*, (1997) 167-171.
- [252] S. Karpov, Y. Makarov, M. Ramm, *MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research*, 2 (1997).
- [253] S.Y. Karpov, A.V. Kulik, A.S. Sega, M.S. Ramm, Y.N. Makarov, *phys. stat. sol. (a)*, 188 (2001) 763-767.
- [254] M.V. Averyanova, S.Y. Karpov, Y.N. Makarov, M.S. Ramm, R.A. Talalaev, *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1 (1996) 1-7.
- [255] O.V. Avdeev, T.Y. Chemekova, H. Helava, Y.N. Makarov, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, M.G. Ramm, A.S. Segal, A.I. Zhmakin, *Manufacturing of Bulk AlN Substrates*, in: *Crystal Growth Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 121-135.
- [256] G.L. Harris, *INSPEC, Properties of silicon carbide*, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [257] L. Liu, B. Liu, J.H. Edgar, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 92 (2002) 5183-5188.
- [258] M. Bickermann, S. Schuster, B.M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *physica status solidi (c)*, 8 (2011) 2104-2106.
- [259] P. Heimann, C. Pfeiffer, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, S. Nagata, A. Winnacker, *phys. stat. sol. (c)*, 4 (2007) 2223-2226.
- [260] I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada, H. Okumura, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 2699-2704.
- [261] P.A. Dłuzewski, J. Grecka, M. Kozłowski, W. Paszkowicz, A. Yamaguchi, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 383-386.
- [262] K. Christiansen, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, R. Heibig, *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 1467-1471.
- [263] N.G. Wright, C.M. Johnson, A.G. O'Neill, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, 61-2 (1999) 468-471.
- [264] G. Long, L.M. Foster, *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (1959) 53-59.
- [265] Y. Zhang, W. Liu, H. Niu, *Physical Review B*, 77 (2008) 035201.
- [266] X.Y. Liu, P. Bennema, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 115 (2001) 4268-4274.
- [267] M. Albrecht et.al., unpublished.
- [268] L.E. Ramos, J. Furthmüller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, *Physical Review B*, 66 (2002) 075209.
- [269] R.R. Sumathi, P. Gille, *Crystal Research and Technology*, 47 (2012) 237-246.
- [270] R.R. Sumathi, *CrystEngComm*, (2013) DOI: 10.1039/C1032CE26599K

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ich danke,

Herrn Prof. M. Bickermann, Herrn Prof. R. Fornari und Herrn Prof. J. Reif für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit,

Herrn Dr. J. Wollweber für die Durchführung von numerischen Simulationen und die Vermittlung von zahlreichen Erfahrungen des langjährigen Kristallzüchters,

Frau Dr. A. Dittmar und Herrn Dr. C. Gugushev für maßgebliche Unterstützungen bei der Tiegelherstellung und der Optimierung der Tiegelstandzeiten,

Herrn Dr. M. Albrecht für die vielen Ideen und Anregungen, für die Einweisung in die REM-, EDX- und EBSD-Analysen sowie für die TEM-Aufnahmen,

Herrn A. Kwasniewski und Herrn Dr. habil. M. Schmidbauer für röntgenografische Messungen,

Herrn Dr. K. Irmscher, Herrn Dr. T. Schulz und Herrn M. Pietsch für optische und elektrische Messungen und deren Interpretation,

Herrn T. Remmele und Frau J. Schuppang für die Durchführung von TEM-Aufnahmen,

Herrn Prof. D. Siche und Herrn Prof. K. Jacobs für viele fachliche Diskussionen und wichtige Ratschläge auf dem Gebiet der Volumenkristallzüchtung nitridischer Halbleiter,

Herrn R. Nitschke und Herrn A. Wagner für die Keimpräparation und die Instandhaltung der Zuchtungsanlagen,

Frau Dr. U. Juda und Herrn C. Tielemann für die Durchführung des defektselektiven Ätzens,

Herrn Dr. P. Helm und Dr. P. Jörchel (RTG Mikroanalyse GmbH Berlin) für die SIMS-Analysen,

Herrn Prof. N. Esser für die AES-Messungen und deren Auswertung am ISAS Berlin,

Herrn Dr. D. Saurenz (GfE Fremat GmbH Freiberg) für die Analysen mittels Trägergasheißextraktion und verbrennungsverfahren,

Herrn B. Spotowitz und Herrn U. Kupfer für die zuverlässige und zeitnahe Fertigung von Bauteilen für das Zuchtungssetup,

Herrn T. Wurche für das unkomplizierte und zügige Sägen von AlN-Kristallen und Frau V. Lange und Frau M. Imming für die mechanische Politur von AlN-Wafern.